UNIVERSITE BADJI MOKHTAR _ ANNABA_
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
Laboratoire de Physique du Solide - LPS-

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de :

Docteur en Sciences

Par

Sofiane SADOUN

Sous le thème :

EFFET DE LA TEMPERATURE, DE LA VITESSE DE DEFORMATION ET DE VIEILLISSEMENT SUR LA STRUCTURE DU PEHD

Option : Physique des Matériaux

Directeur de Thèse :	Ali GASMI	Prof Univ Annaba

Devant les membres de jury :

Tahar CHELLOUFI	Président	MCA Univ Annaba
Djamel OMEIRI	Examinateur	Prof Univ Skikda
Amara OTMANI	Examinateur	Prof Univ Skikda

Année : 2018

Remerciements

Je tiens à remercier vivement Monsieur Ali GASMI, Professeur à l'université d'Annaba et Directeur de cette Thèse pour l'aide qui ma donner au cours de ces années ainsi qu'à la richesse de ses idées et ses conseils. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus grande gratitude pour son soutien bienveillant.

Je tiens à remercier Monsieur Tahar CHELOUFI, maitre de conférence à l'université d'Annaba, qui m'a fait l'honneur d'être le président du jury de thèse.

Mes remerciements vont à Monsieur Amara OTMANI, Professeur à l'université de Skikda, qui m'a fait l'honneur d'être examinateur de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Djamel OMEIRI, Professeur à l'université de Skikda, qui ma fait lui aussi l'honneur d'être examinateur de thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Fayçal DJAZI, Professeur à l'université de Skikda et aux différents personnels de laboratoire de recherche sur la Physico - Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI), qui m'ont aidé à réaliser des essais sur les rayons aux grands angles (WAXS).

Dédicace

Je dédie ce travail à:

Mes parents.

Mon épouse et mes deux enfants Nour et Abderrahmane.

Mon frère et mes sœurs.

Ma grand-mère et toute ma famille.

Ma belle mère, mes beaux frères et mes belles sœurs.

Mes collègues de travail de la DRIK.

Tous mes amis.

Nomenclature

$\theta(°, rad)$: Angle de Bragg, correspondant à la réflexion sur le plan (hkl).

$\Delta l(mm)$: Allongement de l'éprouvette.

$\sigma(MPa)$: Contrainte.

$\sigma_n(MPa)$: Contrainte nominale.

$\sigma_v(MPa)$: Contrainte vraie.

$\sigma_v^{'}(MPa)$: Contrainte vraie.

$\sigma_{eq}(MPa)$: Contrainte équivalente.

$\sigma_{eff}(MPa)$: Contrainte effective.

σ_{33} : Contrainte vraie suivant l'axe Z.

ε : Déformation.

ε_n : Déformation nominale.

ε_v : Déformation vraie.

ε_{eq} : Déformation équivalente.

ε_{eff} : Déformation effective.

ε_{33} : Déformation vraie suivant l'axe Z.

$\sigma_e(\frac{J}{m^2})$: Énergie de surface du plan de repliement des chaînes.

$\Delta H_f(\frac{J}{g})$: Enthalpie de fusion de l'échantillon.

$\Delta H_f^0(\frac{J}{g})$: Enthalpie de fusion de l'échantillon entièrement cristallisé.

$\delta(2\theta)(°)$: Largeur à mi-hauteur du pic situé à l'angle θ.

$\lambda(nm)$: Longueur d'onde.

$\lambda_{Cu}(nm)$: Longueur d'onde de cuivre.

ε_{rupt} : Niveau de la déformation à la rupture.

$\sigma_{élast}(MPa)$: Résistance à la limite élastique.

$\sigma_{\max}(MPa)$: Résistance à la traction.

$\sigma_{rupt}(MPa)$: Résistance à la rupture.

χ_c : Taux de cristallinité.

$\overline{\sigma_{eff}}$: Valeur moyenne des contraintes effectives dans une section considérée.

$\overline{\sigma_{33}}$: Valeur moyenne des contraintes axiales dans une section considérée.

$\dot{\varepsilon}(s^{-1})$: Vitesse de déformation.

$\dot{\varepsilon}_{éq}(s^{-1})$: vitesse de déformation équivalente.

$\dot{\varepsilon}_{eff}(s^{-1})$: vitesse de déformation effective.

$\dot{\varepsilon}_{33}$: vitesse de déformation vraie suivant l'axe Z.

a, b, c : Paramètres de la maille cristalline.

A_c : Aire correspondant à la phase cristalline.

A_a : Aire correspondant à la phase amorphe.

$a_0(mm)$: Epaisseur initiale de l'éprouvette

$b_0(mm)$: Largeur initiale de l'éprouvette

$D_{hkl}(nm)$: Dimension apparente des cristallites perpendiculairement au plan (hkl).

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry).

$E(MPa)$: Module d'Young (module d'élasticité).

$F(N)$: Force.

F : terme caractérise la sensibilité de la contrainte vis-à-vis de la déformation ε_{33}.

G : terme caractérise la sensibilité de la contrainte vis-à-vis de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_{33}$.

h : coefficient caractéristique du durcissement structural.

h, k, l : Indices de Miller.

I_P : Indice de polymolécularité.

$I_{C_0}(nm)$: Taille de lamelle du PEHD non étiré.

$I_C(nm)$: Taille de lamelle du PEHD.

K_P : Facteur d'échelle.

$l_0(mm)$: Longueur initiale de l'éprouvette.

$l(mm)$: Longueur courante de V.E.R.

M_m : Masse molaire d'un monomère

M_i : Masse moléculaire de l'espèce i

M : Masse moléculaire de la macromolécule

$\overline{M}_n$: Masse moléculaire moyenne en nombre

$\overline{M}_w$: Masse moléculaire moyenne en poids

$M_v(g/cm^3)$: Masse volumique.

m : coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation.

$m_0(mg)$: Masse d'un échantillon du PEHD non étiré.

$m(mg)$: Masse d'un échantillon du PEHD.

n: degré de polymérisation.

N_i : Nombre de mole de l'espèce i

PE : Polyéthylène.

PEHD : Polyéthylène à haute densité.

PEBD : Polyéthylène à basse densité.

PEUHPM : Polyéthylène à ultra haut poids moléculaire.

PEBDL : Polyéthylène basse densité linéaire.

PEMD : Polyéthylène de moyenne densité.

PEBPM : Polyéthylène à bas poids moléculaire.

PP : Polypropylène.

PET : Poly (téréphtalate d'éthylène).

PBT : Poly (téréphtalate de butylène).

PTFE : Polytétraphluoréthylène.

PA: Polyamide.

POM: Poly (oxyméthylène).

PVC : Polychlorure de Vinyle.

RX : Rayons X.

$S_0(mm^2)$: Surface initiale de l'éprouvette.

$S(t)$: Section du V.E.R à l'instant t.

$t(s)$: Temps.

$T(°C,°K)$: Température.

$T_g(°C,°K)$: Température de transition vitreuse.

$T_f(°C,°K)$: Température de fusion.

T_f^0 : $(°C,°K)$ Température de fusion du cristal de dimension infinie.

$T_c(°C,°K)$: Température de cristallisation.

$V.E.R$: Volume élémentaire représentatif.

$v(mm/mn)$: Vitesse d'étirage.

$WAXS$: Rayons X aux grands angles (Wide angle X-ray Diffraction).

w: coefficient viscoélastique.

Liste des tableaux

SOMMAIRE

Résumé

Nous avons intéressé à étudier le comportement mécanique du PEHD influencé sous une gamme de températures et à différentes vitesses d'étirage. Ainsi à l'évolution de sa structure en fonction de la température pour une vitesse d'étirage de 50mm/mn ; ceci en utilisant la diffraction des rayons X aux grandes angles (WAXS) et la DSC (calorimétrie à balayage différentielle).

Une supposition d'une relation entre les contraintes nominale et vraie a pu tracer des courbes vraies, ou leurs allures ont donné un bon accord avec la recherche bibliographique. Une simulation selon la loi multiplicative de G'SELL a été faite pour la courbe obtenue à 60°C pour une vitesse d'étirage de 50mm/mn.

Mots clés : PEHD, température, vitesse d'étirage, structure, WAXS, DSC, simulation.

ABSTRACT

We have been interested in studying the mechanical behavior of HDPE influenced by a range of temperatures and at different strain rates. So to the evolution of its structure according to the temperature for a strain rate of 50mm/mn. this using Wide Angle X-Ray Diffraction (WAXS) and DSC (differential scanning calorimetry). An assumption of a relation between nominal and true constraints could trace true curves, or their paces gave a good agreement with the bibliographic research. A simulation according to the multiplicative law of G'SELL was made for the curve obtained at 60 °C for a drawing speed of 50mm.

Key words: HDPE, temperature, strain rate, structure, WAXS, DSC, simulation.

ملخص

لقد اهتممنا بدراسة السلوك الميكانيكي لبوليثيلان عالي الكثافة (HDPE) تحت تأثير درجة الحرارة و مختلف سرعات الجر. كذالك تطور بنيته بدلالة الحرارة من اجل سرعة جر 50 مم/د و هذا باستخدام طرق WAXS وDSC.
فرضية وجود علاقة بين الاجهادات الاسمية و الحقيقة مكنت من رسم منحنيات حقيقة اين اعطى شكلهم توافق كبير مع الدراسة النظرية.
تقريب متعدد الجداءات وفق قانون G’Sell طبق من اجل المنحى المتحصل عليه لدرجة الحرارة 60 ^{0}م و سرعة جر 50 مم/د.

<u>الكلمات الأساسية:</u> بوليثيلان عالي الكثافة, حرارة, سرعة جر ,بنية ,تقريب,WAXS, DSC

Introduction Générale

On observe l'application des matières plastiques autour de notre milieu de l'objet le plus banale au plus compliqué. Qualifiées par leur baisses de prix et à prendre quasiment toutes les formes possibles, elles ont remplacées les matériaux traditionnels comme les métaux, le bois, la pierre, l'acier et les céramiques. Pour cela, leurs productions sont toujours en hausse d'une année à une autre. En 2015, l'industrie mondiale a produit environ 350 millions de tonnes (MT) de plastique, soit une augmentation de plus de 650% par rapport à 1975.

En science des matériaux, on trouve souvent le mot polymère. Ce dernier ne signifie pas la matière plastique. Le terme polymère est plutôt réservé pour définir le matériau obtenu de manière naturelle ou par synthèse organique.

Les premiers hommes les ont utilisés d'une façon naturelle. Le caoutchouc est considéré comme le plus ancien, obtenu de l'arbre *Hevea brasiliensis*. L'ambre, la cellulose, l'écaille, le poil, la soie, le coton, les résines végétales et la corne sont aussi des exemples des polymères naturels exploités par l'être humain depuis l'antiquité.

Le développement de la chimie organique a donné l'apparition des polymères synthétique, qui ont influencé sur la progression de qualités des matières plastiques. Les plus importantes à l'échelle industrielle correspondent à 30 ou 40 types de polymères différents, proposés selon 13000 combinaisons et sous 25000 marques commerciales environ.

Les polymères ne sont pas utilisables à l'état pur tout comme c'est le cas de la plupart des métaux. En effet, pour qu'ils soient utilisables comme matériaux industriels, on rajoute aux polymères certains additifs et le produit obtenu est appelé plastique. Donc, le mot plastique désigne les polymères qui ont subi des modifications et des ajouts pour servir industriellement. Il souligne plus fortement le caractère de matériau de synthèse fini (à partir duquel des pièces sont produites selon des technologies spécifiques). Il définit moins la structure du matériau et les réactions requises pour son élaboration. L'appellation matériau polymère est une combinaison des définitions d'un plastique et d'un polymère.

Parmi les polymères, le Polyéthylène à Haute Densité (PEHD) a su s'imposer dans de nombreuses applications du fait de ses propriétés intrinsèques sans cesse améliorées par le développement de nouveaux procédés de fabrication dont : l'emballage, réseaux de distribution de gaz naturel et eaux potables. En Algérie, Les premiers réseaux de distribution étaient essentiellement constitués de tubes en acier et en fonte, mais depuis l'introduction du PEHD pour la fabrication des canalisations à la fin des années 80, son utilisation ne cesse de s'accroître.

Sachant que les polymères sont plus sensibles que les métaux aux influences extérieure dont : la température, le temps d'essai (vitesse d'étirement ou vitesse de déformation), l'intensité, le type de chargement, les radiations ultra violets UV et les agents chimiques ; vu les multiples applications du PEHD dans des différents domaines de la vie courante, nous l'avons choisis dans cette thèse comme un matériau pour étude.

L'objectif de ce travail est :

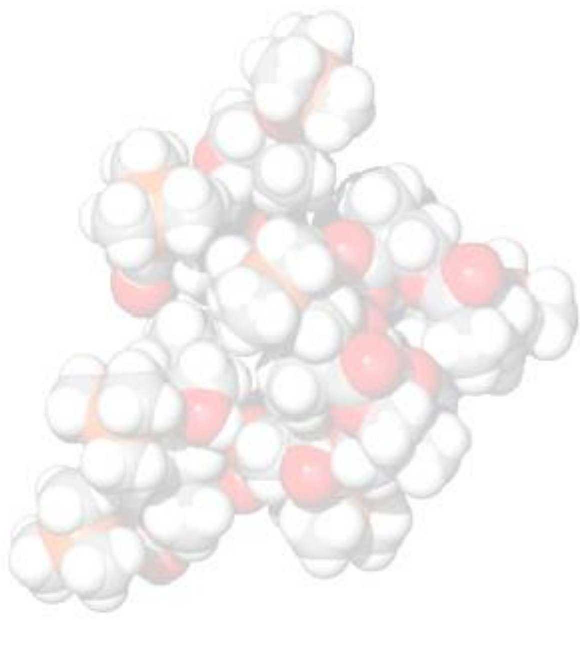
- d'améliorer nos connaissance sur son comportement mécanique, influencé sous une gamme de températures et à différentes vitesses d'étirage.
- d'étudier l'effet de vieillissement thermique sur ses caractéristiques intrinsèques.
- modéliser son comportement mécanique à une température choisie 60°C pour une vitesse d'étirage 50 mm/mn.

Pour cela, cette thèse est constituée d'une première partie intitulée « recherche bibliographique », elle-même est formée de deux chapitres, respectivement sont : « Généralités Sur Les Polymères » et « Déformation d'un Polymère Semi Cristallin ». La deuxième partie est une étude expérimentale, composée de deux chapitres ; le troisième nommé « Matériau utilisé et techniques exploitées ». Le matériau expérimenté est le PEHD ; les techniques exploitées sont : machine de traction de type ZWICK pour faire les différents essais expérimentaux sous les deux effets extérieurs cités, la diffraction des rayons X aux grandes angles (WAXS) pour définir la structure technique et de calculer le taux de cristallinité χ_c ; la calorimétrie à balayage différentielle DSC (Differential Scanning Calorimetry), pour la détermination des températures et les enthalpies de fusion. Le quatrième chapitre a le titre

« Résultats et discussions». La troisième partie est la dernière, nommée « conclusion générale et perspectives ».

Chapitre I :

Généralités Sur Les Polymères



Ce chapitre donne des informations de base sur les matériaux polymères, connaître leurs différentes structures, types, morphologies, quelques applications dans notre vie quotidienne,…. avec une historique de leurs développements.

I.1 Introduction :

Le nom polymère vient du mot grec « *polymeros* » qui désigne plusieurs unités. Dans les années vingt du siècle précédent, Hermann Staudinger a démontré qu'il était formé de longues chaînes moléculaires qualifiées de macromolécules ; elles-mêmes formées d'une répétition de molécules élémentaires appelées monomères (motifs, éléments de base, mères) répétés n fois, ou n est un nombre entier appelé degré de polymérisation.

I.2 Histoire de développement des polymères synthétiques :

1830 : l'histoire des polymères de synthèse commence [CARREGA, 2002]. Les premiers matériaux polymères élaborés sont obtenus par transformation chimique de polymères naturels : caoutchouc naturel ou latex issu de l'hévéa, cellulose.

1839 : GOODYEAR découvre le processus de vulcanisation du caoutchouc et protège son invention en **1844** [GOODYEAR, 1844].

1860 : Greville WILLIAMS [WILLIAMS, 1860] obtient un liquide de formule brute C_5H_8 en distillant du caoutchouc : il l'appelle *isoprène*.

1865 : Le traitement de la cellulose par de l'anhydride acétique permet à CHARDONNET [CHARDONNET, 1889] d'obtenir le premier fil de soie artificielle.

1879 : Gustave BOUCHARDAT [BOUCHARDAT, 1879] découvre que chauffer de l'isoprène avec de l'acide chlorhydrique donne un polymère caoutchouteux. De nombreux autres polymères sont ensuite découverts.

Durant la seconde guerre mondiale : les situations économique et politique favorisent le développement des matières plastiques « classiques » synthétisées à partir de produits pétroliers : Polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), poly (acétate de vinyle) (PVAC), poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) ainsi que d'importants élastomères synthétiques Buna en Allemagne, BRS aux États-Unis, qui utilisent du butadiène, du styrène et de l'acrylonitrile. Le poly (chloroprène) est inventé à la même période, tout comme les polyamides PA6 et PA6.6, ainsi que le

poly (tetrafluoroethylène) (PTFE) (Téflon). La synthèse des chlorosilanes ouvre la porte de l'industrie des silicones. Dès le commencement de la guerre, le polyéthylène basse densité (procédé haute pression) (PEBD) joue un rôle déterminant dans la fabrication des radars.

Dans les années 50 : l'industrie pétrochimique et l'industrie des plastiques « classiques » (PVC, PEBD, polyéthylène à haute densité (PEHD), polypropylène (PP), poly (téréphtalate d'éthylène) (PET), poly (téréphtalate de butylène) (PBT), L'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), PA, polycarbonate (PC), polyoxyde de phénylène (PPO), etc.) sont grandement développées.

Dans les années 60 : période de la course à l'espace, les polymères haute performance commencent à être développés : il s'agit par exemple des polysulfones (PSU), des polyéthercétones (PAEK), des polyaramides (Kevlar®) et d'un grand nombre de polymères à la frontière des thermoplastiques et des thermodurcissables comme les polyimides (PI) (Kapton®).

1973 : La crise pétrolière réveille l'idée d'économiser les dérivés pétroliers et oriente les développements vers la réutilisation ou le recyclage des plastiques et la recherche de matières premières naturelles. Ainsi, l'industrie automobile s'organise pour recycler ses propres pièces. Certaines découvertes dans le domaine de la catalyse aboutissent à la diversification des structures moléculaires obtenues à partir d'un même monomère, particulièrement pour les polyéthylènes. Les conséquences de ces découvertes permettent de mettre en adéquation le produit et l'utilisation finale, de réduire les prix et de prévoir le recyclage dès la conception.

Dans les années 90 : la mondialisation entraîne une haute concentration de la production et une augmentation des standards de qualité.

L'évolution précipitée de l'industrie des polymères soulève une question : est-il possible de faire de nouvelles découvertes dans ce domaine ? [LATTAPY, 2014] ; de développer de nouveaux polymères avec de nouvelles propriétés. En résumé, les polymères ont-ils un futur ? Les polymères biocompatibles comme les matériaux pour prothèses, implants, organes artificiels ou biorésorbables comme les fils chirurgicaux, n'en sont qu'à leurs débuts.

L'électronique et l'optoélectronique sont également des secteurs qui ont besoin de nouveaux matériaux. De nouveaux marchés sont développés. Même si le volume de ces polymères n'est pas très important et que les modèles des compagnies

industrielles classiques sont de moins en moins impliqués dans les nouveaux développements, le niveau de recherche scientifique reste relativement le même. Des recherches en plein développement concernent, par exemple, les « polymères intelligents » incluant des capteurs sensibles à la température, à la lumière, au PH ou à différents agents chimiques.

Enfin, depuis quelques années, les développements de l'élaboration des matériaux polymères sont marqués par les préoccupations environnementales, en particulier liées au réchauffement climatique [LATTAPY, 2014] : il s'agit de mettre au point des produits et des méthodes d'élaborations aussi peu énergivores et aussi peu polluantes que possible tout au long du cycle de vie du matériau [ANTONIOTTI, 2013]. Outre les points déjà évoqués – utilisation de matières premières renouvelables issues par exemple de la biomasse, synthèses sélectives, élaboration de polymères recyclables – on peut citer la mise au point de polymères biodégradables [RUTOT, 2004], les synthèses en milieu aqueux ou micellaire.

I.3 Structure d'un polymère :

Le polymère est un matériau organique, composé essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène. D'autres éléments notamment l'oxygène et l'azote plus rarement le chlore, le fluor, le soufre et le silicium peuvent encore intervenir dans la composition de la chaine. Ces différents éléments sont tous des non métaux, de faibles poids atomiques et par conséquent le polymère est un matériau léger, un mauvais conducteur de l'électricité et de la chaleur (0,1 à 0,3 W/m °K) [AGGASANT, 1993]. On distingue les homopolymères constitués de répétition d'une unique structure moléculaire (figure I.01) (cas du polyéthylène à haute densité PEHD, polypropylène PP) et les copolymères constitués d'une répétition de plusieurs structures différentes, comme par exemple l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS). La plupart des polymères sont élaborés à partir d'un ou deux types de monomères seulement [EHRENSTEIN, 2000].

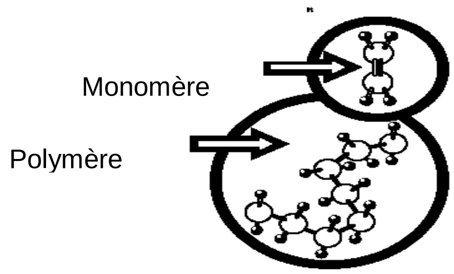


Figure I.01 : structure d'un homopolymère d'une façon globale

Le tableau I.01 présente les monomères de quelques homopolymères avec leurs noms commerciaux :

Tableau I.01 : quelques homopolymères avec leurs monomères et noms commerciaux

Polymère	**Abréviation**	**Monomère**	**Noms commerciaux**
Polyéthylène	PE	$—CH_2—CH_2—$	Lactène Hostalen Dowlex
Polypropylène	PP	$—CH_2—CH(CH_3)—$	Appryl Novolen
Polychlorure de vinyle	PVC	$—CH_2—CH(Cl)—$	Lacovyl Vinidur Vinnolit
Polyméthacrylate de méthyle	PMMA	$—CH_2—C(CH_3)(C{=}O—O—CH_3)—$	Plexiglas Altuglas Lucryl
Polytétrafluoroéthylène	PTFE	$—CF_2—CF_2—$	Téflon Hostaflon

Soit A, B deux monomères différents, on distingue différents types de copolymères selon l'organisation des monomères le long de la chaîne (figure I.02) :

Les copolymères statistiques : la séquence des monomères obéit à une loi statistique.

Les copolymères alternés : les unités répétitives se succèdent régulièrement.

Les copolymères à blocs : ils sont constitués de séquences différenciées (habituellement incompatibles) de chacun des comonomères. Il existe par exemple des diblocs AB, des triblocs ABA.

Les copolymères greffés : des branches (ou ramifications) constituées de chaînes d'un type de monomère, sont greffées sur un squelette principal formé de monomères d'un autre type.

Les copolymères à gradient : ils possèdent un gradient de concentration ou de composition de leurs unités respectives d'un constituant vers l'autre.

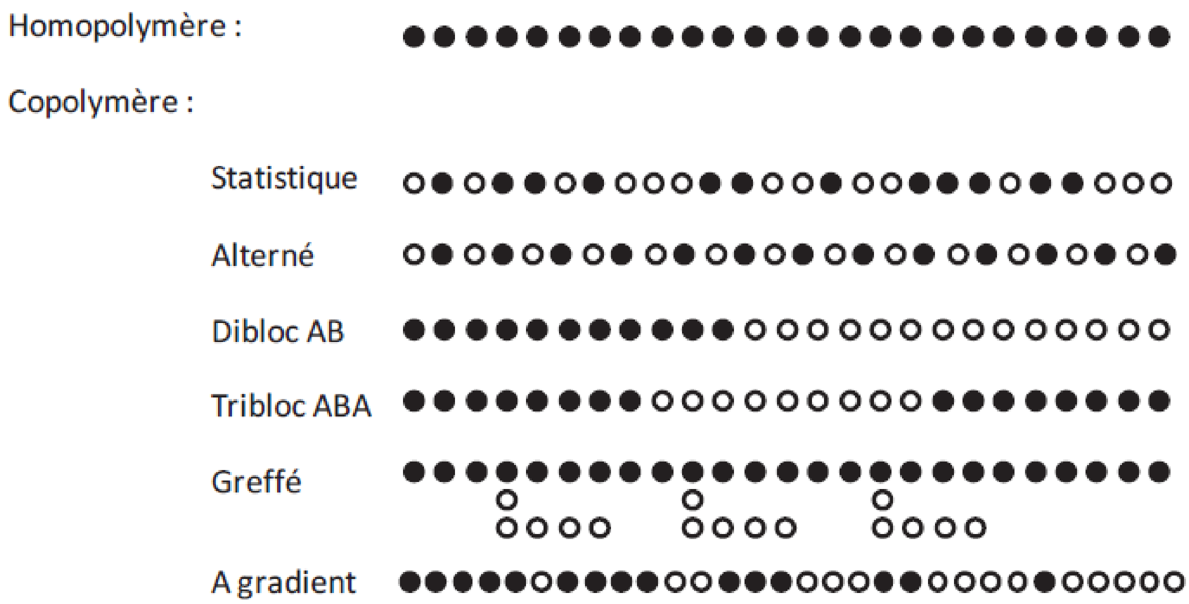


Figure I.02 : Différentes structures de polymères

●: *monomère A*, O: *monomère B*

[RONCIN, 2011]

I. 4 Structure d'une macromolécule :

Une macromolécule est constituée d'une chaîne principale appelée squelette (segment), constituée le plus souvent à base d'atomes de carbone, sur laquelle des molécules ou des atomes peuvent se substituer, latéralement et de façon plus ou moins régulière. Si leurs structures chimiques sont identiques à la structure du squelette, on parle de ramification ou de branche. Dans le cas contraire, ou leurs structures chimiques sont différentes à la chaîne principale ; on parle de substituants. Les liaisons agissant dans une macromolécule sont dites liaisons intramoléculaires. Si elles agissent entre différentes macromolécules, on parle des liaisons intermoléculaires. La nature de ces liaisons peuvent être de type chimiques (primaires, covalentes) ou physiques (secondaires, Van Der Waals) (Tableau I.02). Les forces de cohésions chimiques sont jusqu'à 10^3 fois plus résistantes que les forces de cohésions physiques [EHRENSTEIN, 2000]. Ces dernières sont sensibles

à l'effet de la chaleur, d'un solvant ou de sollicitations mécaniques, qui peuvent être détruites.

Tableau I.02: Energie et distance des interactions de liaisons covalentes et de Van der Walls ([WUNDERLICH, 1973], [RODRIGUEZ, 1982], [DOMINGE, 2010]).

Type de liaison	**Covalente**		**Van der Waals**		
	$C-C$	$C-H$	$C...C$	$C...H$	$H...H$
Energie (KJ/mole)	19.8	23.7	0.1-0.5	0.7-1.2	0.1-0.5
Distance (nm)	0.154	0.109	0.34-0.85	0.29-0.70	0.23-0.60

Soit M_m la masse molaire d'un monomère, donc la masse moléculaire de la macromolécule, formée par la répétition de monomères n fois, est $M = nM_m$. Cependant, les synthèses de polymères conduisent toujours à un mélange des macromolécules de longues différentes. Dès lors, un tel matériau se caractérise par une fonction de distribution des masses moléculaires $N_i = f(M_i)$, où N_i est le nombre de mole de l'espèce i de masse moléculaire M_i. On définit la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ et la masse moléculaire moyenne en poids $\overline{M}_w$ par les relations suivantes :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \qquad \text{(I.01)}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \qquad \text{(I.02)}$$

L'indice de polymolécularité I_P est définit comme le rapport entre $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$:

$$I_P = \frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w} \qquad \text{(I.03)}$$

Pour le polyéthylène, I_P est compris en général entre 2 et 10 [ADDIEGO, 2006].

I.5. Polymérisation d'un polymère :

La méthode d'élaborer le polymère à partir des monomères ou macromolécules est appelée la polymérisation. On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères :

- la polymérisation en chaine (appelée aussi polyaddition), pour produire par exemple : le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le polypropylène (PP).
- la polymérisation par étapes (appelée aussi polycondensation) (pour produire par exemple : le poly (éthylène téréphtalate) PET.

I.6. Classification des matériaux polymères :

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés des polymères et leurs multiples applications dans notre vie. Cependant, il est possible de les regrouper en cinq grandes catégories :

I.6.1 Selon leurs origines :

Elle-même est divisée en trois groupes :

a) Polymères naturels :

Issus des règnes végétal ou animal, comme : la laine, la soie, la cellulose, l'amidon, le caoutchouc, l'ADN qui est un polymère de nucléotides.

b) Polymères synthétiques :

Élaborés par l'être humain, grâce au développement de la chimie organique. Le Poly (téréphtalate d'éthylène) (PET), le Poly (téréphtalate de butylène) (PBT) et le Polytétraphluoréthylène (PTFE) sont des exemples.

c) polymères artificielles :

Obtenus par modification chimique d'un polymère naturel (comme le collagène réticulé, le latex élaboré à partir de la sève de l'hévéa).

I.6.2 Selon leurs structures :

Liées directement à la dimension de la chaine macromolécule du polymère dans un élément de volume. Comme la montre la figure I.03, elle peut être constituée d'une :

a) structure linéaire :

Pour une grande dimension, elle a l'aspect d'une pelote de fil et peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère, exemple : structure du PEHD.

b) structure ramifiée :

Des atomes ou molécules peuvent se substituer, latéralement et de façon plus ou moins régulière sur le squelette de la macromolécule, en arbre, étoile, en peigne, exemple : structure du PEBD (en arbre statistique).

c) structure réticulée :

Les liaisons se développent dans les trois dimensions dans un élément de volume.

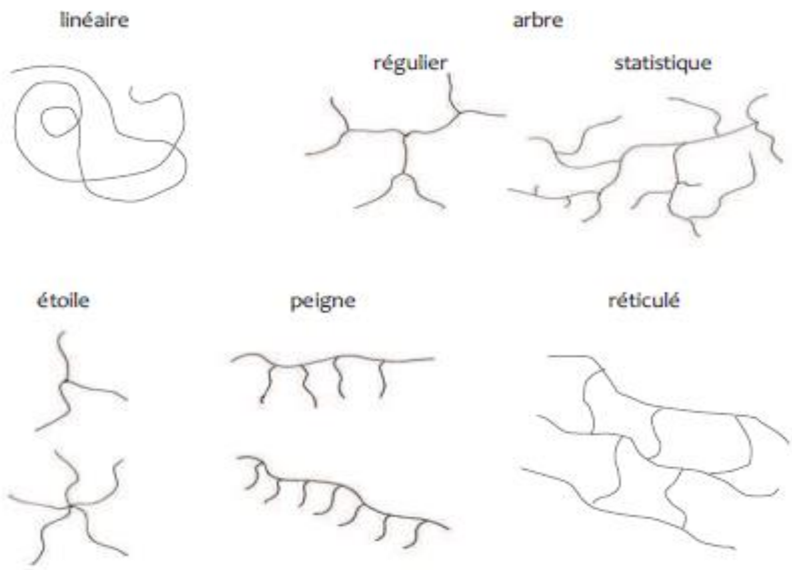


Figure I.03 : Différentes architectures de la macromolécule [RONCIN, 2011]

I.6.3 Selon leurs morphologies :

La morphologie désigne généralement la structure de polymère à l'échelle microscopique. Celle-ci est liée à la régularité moléculaire des chaînes enchaînement de motifs constitutifs et régularité configurationnelle. La morphologie des polymères se divise en deux catégories : amorphe et semi cristalline.

a) Polymère amorphe :

Il est caractérisé par l'absence d'ordre à longue portée (figure I.04). Une chaîne d'un homopolymère adopte une configuration de pelote statistique. Au niveau macroscopique, cet état confère à ces systèmes une apparente homogénéité responsable de leur transparence à la lumière visible [RONCIN, 2011]. Ces polymères n'ont pas de point de fusion, ils sont caractérisés par une température de transition vitreuse T_g .

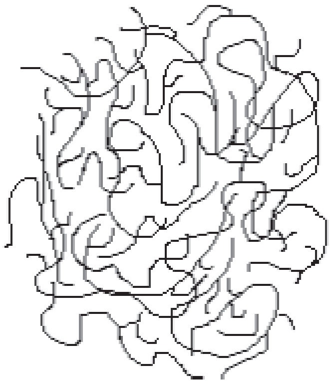


Figure I.04 : morphologie d'un polymère amorphe

b) Polymère semi cristallin :

On va bien approfondir dans ce chapitre, d'où le PEHD fait partie des semi cristallins. La connaissance détaillée des relations existant entre la structure des chaînes et leur organisation à l'échelle microscopique est une condition indispensable pour la compréhension des nombreuses propriétés physiques des semi cristallins.

La morphologie de ce type de matériaux est unique dans la nature de par la coexistence de deux phases : cristalline et amorphe. Le polymère présente dans sa structure des régions où les chaînes sont ordonnées. Cependant, en raison de la longueur des chaînes, le polymère forme rarement des cristaux à chaînes tendues, c'est-à-dire un état complètement cristallin ; on parle donc d'une structure semi cristalline. Le polymère possède des zones ordonnées distribuées dans une matrice amorphe, caractérisé par températures de transition vitreuse T_g et de fusion T_f . Une proximité des phases amorphe et cristalline au sein de la structure de ce matériau se retrouve jusqu'à l'échelle du nanomètre, ce qui influence les propriétés de chacune des phases [AMALOU, 2006].

La structure semi cristalline a d'abord été interprétée par le modèle de micelles à franges « fringed micelles » ([MANDELKERN, 1955], [FERRANDEZ, 1987], [HAUDIN, 1991]), dans lequel les zones cristallines sont représentées par des séquences ordonnées ou les chaînes sont alignées parallèlement les unes aux autres (figure I.05 (a)). Dans ce modèle, la taille des zones cristallines, ou celle des micelles, est estimée à 5-50nm. Comme la longueur d'une chaîne est typiquement plus grande, une macromolécule peut faire partie de plusieurs cristallites, orientés au hasard et également traverser des zones moins ordonnées.

Un autre modèle de la structure des polymères est apparu dans les années 1957-1960 suite aux travaux de Schlesinger, Keller et Jaccodine ([SCHLESINGER; 1953], [KELLER, 1955], [JACCODINE, 1955]) qui ont confirmé la notion de repliement de chaînes macromoléculaires. Cette notion peut être distinguée en deux modèles (figure I.05(b) et figure I.05(c)):

- modèle de repliements serrés : dans lequel la chaîne se replie à la surface de lamelle pour former une boucle en occupant le site voisin.
- modèle de repliements désordonnés : dans lequel une chaîne peut se replier à la surface de lamelle en formant une boucle moins serrée et rentrer en un point plus éloigné.

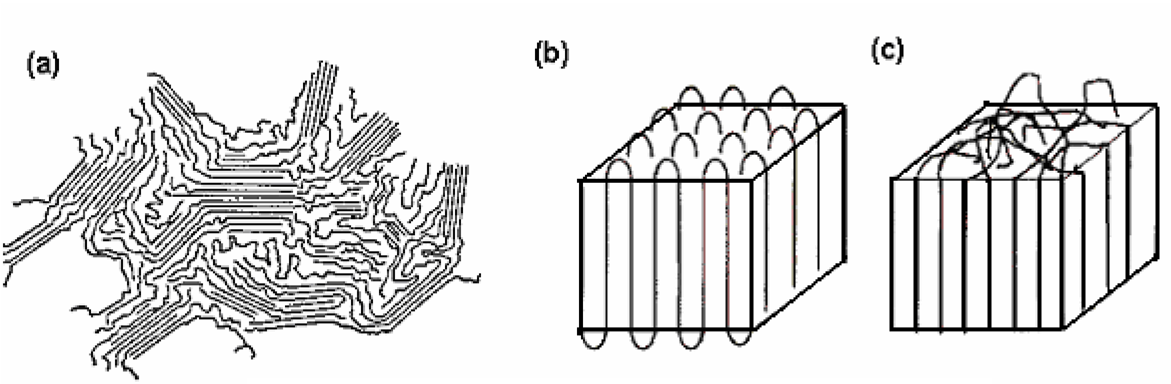


Figure I.05 : Arrangement des chaines :
(a) micelles frangées
(b) repliements successifs serrés
(c) repliements successifs désordonnés

Dans ce dernier cas, une même chaîne peut donc participer à la fois à la phase amorphe et à la phase cristalline, contrairement au premier mode de repliement où la chaîne participe seulement à la formation de la même cristallite [FERRANDEZ, 1987], [FISCHER, 1963], [KELLER, 1968].

Par ailleurs, dans un polymère semi-cristallin non orienté, on considère habituellement trois niveaux d'observation de la microstructure [LAFARGE, 2004], [ARIEBY, 2007] :

- **premier niveau (entre 0,1 et 1,0 nm) :** On y décrit les interactions entre les segments de chaînes voisins contrôlant le comportement de la phase amorphe. À l'intérieur d'une cristallite, des défauts provoquent des augmentations locales de distances inter-chaînes et favorisent le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres.

- **deuxième niveau (au alentour de 10 nm) :** la phase amorphe et dispersée et allongée entre les phases cristallines (figure I.06(a)). Pour un niveau d'observation assez élevé, correspond à l'épaisseur d'une couche de lamelle cristalline et de phase amorphe (figure I.06(b)). Dans la couche de phase amorphe, on retrouve des brins de chaînes, mais aussi des parties de chaînes appartenant à deux cristaux voisins. Ces chaînes dites liées déterminent la continuité du matériau, régissant ainsi son niveau de résistance mécanique. L'empilement phase cristalline-phase amorphe se présente sous forme de rubans légèrement torsadés constituant des cristallites (figure I.06(c)).
- **troisième niveau (du micromètre au millimètre) :**
  La cristallisation dans le matériau fondu se déroule sur un site de germination et la croissance du cristal va généralement se faire de façon radiale, de façon à former un sphérolite. Ces sphérolites peuvent croître au maximum jusqu'à se rencontrer et former une zone polygonale (figure I.06(d)). Le diamètre d'un sphérolite peut varier entre 0.1 et 1000 μm suivant le type de polymère et le processus thermique.

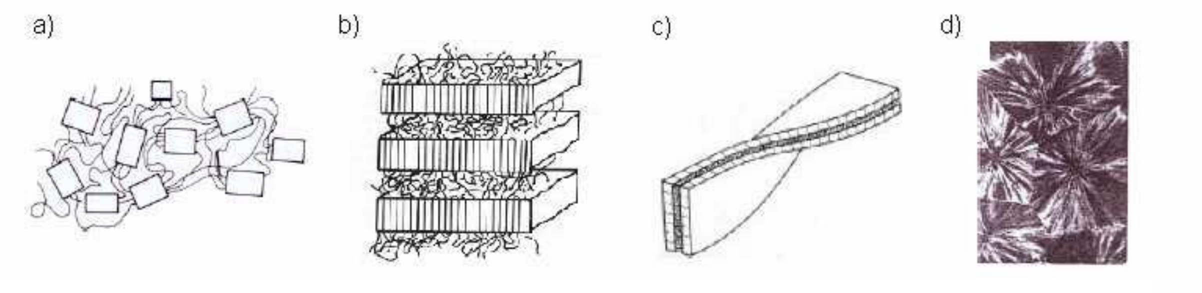


Figure I.06 : représentation multi-échelle de la morphologie microstructurale d'un polymère semi cristallin :
(a) chaine macromoléculaire
(b) couches phase amorphe-phase cristalline
(c) ruban
(d) sphérolites

Notons que le processus de cristallisation des polymères (figure I.07) se décompose en deux étapes : la germination (ou nucléation) et la croissance, ce qui est similaire au cas des matériaux cristallins inorganiques.

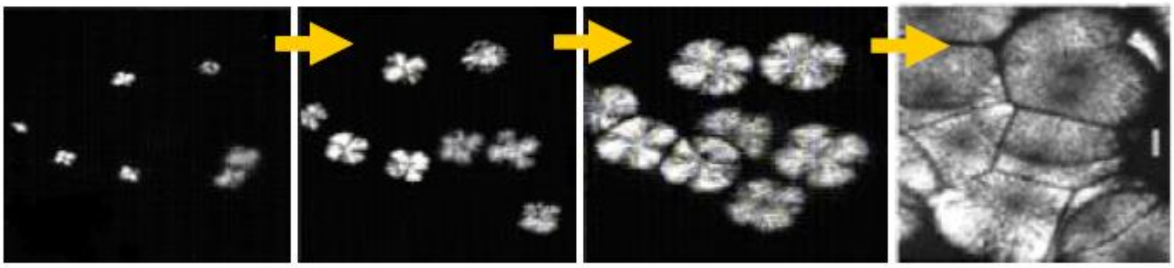


Figure I.07 : cristallisation (germination et croissance) des sphérolites [LABED, 2012]

Les différents stades de croissance d'un sphérolite (Figure I.08) sont [DETREZ, 2008]:

- nucléation d'un germe constitué d'un empilement de cristallites, appelé axialite.
- l'axialite se referme sur lui même au fur et à mesure de la croissance pour prendre une symétrie sphérique.
- la création de nouvelles lamelles ainsi que leur croissance finissent par former une sphère de cristallites disposées radialement.

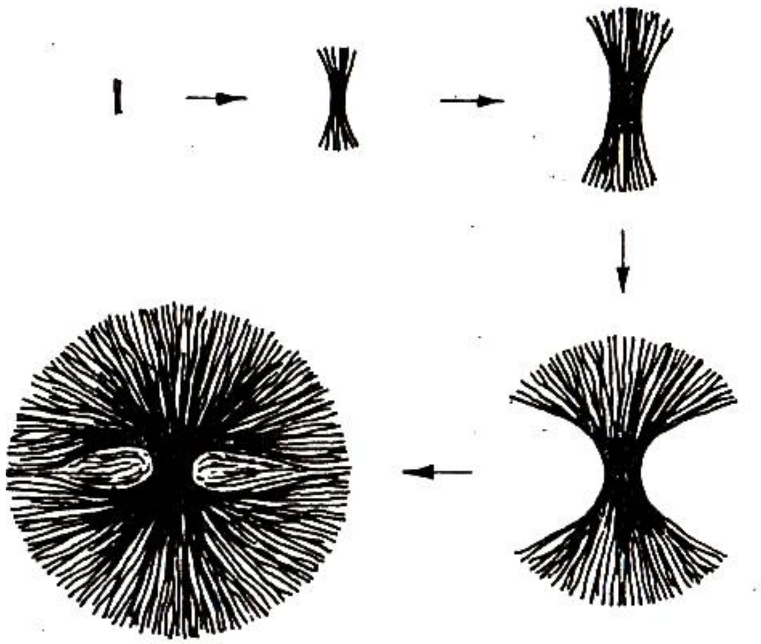


Figure I.08 : schéma de la croissance d'un sphérolite [Détrez, 2008]

Il est à noter aussi [ARIEBY, 2007] que les procédés de mise en forme des polymères (eg: moulage, injection, extrusion…) ont une incidence importante sur la morphologie cristalline, notamment en présence de gradients thermiques ou lorsque la sollicitation mécanique est exercée avant ou pendant la cristallisation. Les

morphologies suivantes peuvent être observées (figure I.09): a) des sphérolites sphériques, b) des sphérolites aplatis en forme d'ellipsoïde, c) des disques en forme de gerbes, d et e) des cylindrites.

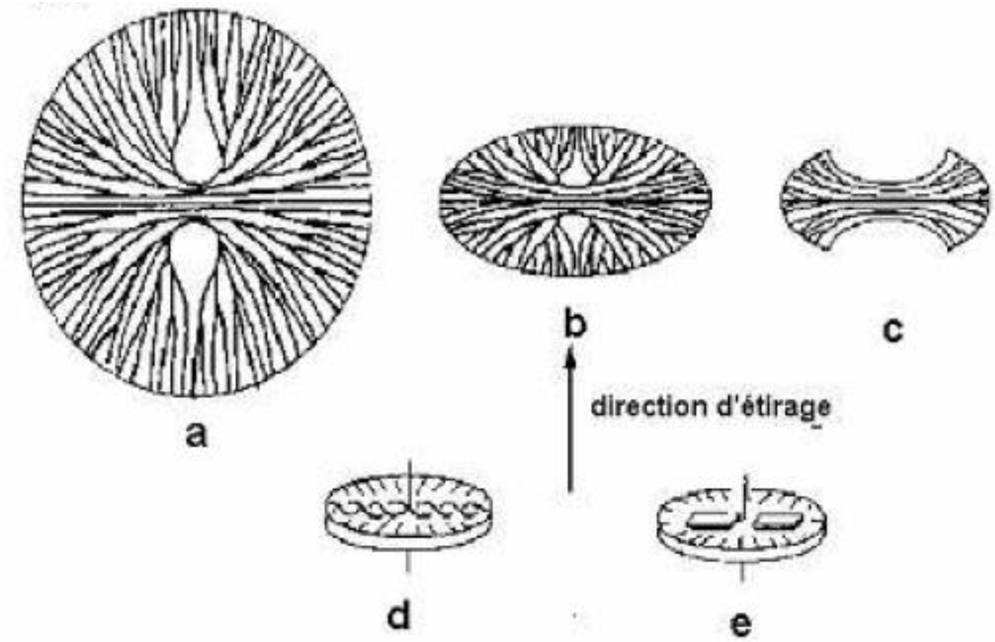


Figure I.09 : évolution des morphologies cristallines :
(a) sphérolites sphériques, (b) sphérolites aplatis en forme d'ellipsoïde, (c) disques en forme de gerbes, (d) et (e) cylindrites [Haudin, 1995]

Les zones amorphes vont se retrouver entre les sphérolites de même que dans les régions interlamellaires et interfibrillaires (figure I.10) :

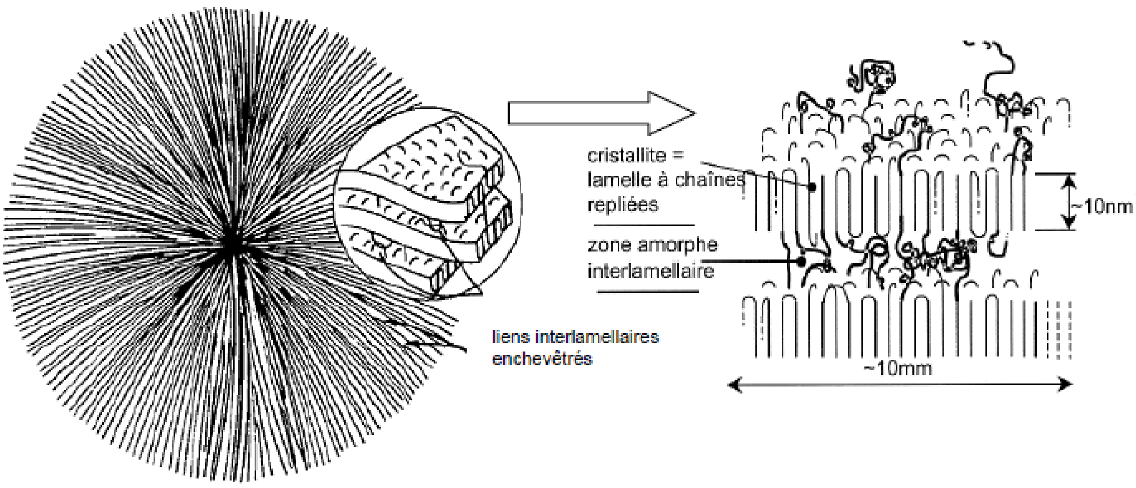


Figure I.10 : Schématisation d'un sphérolite, formé de lamelles à chaînes repliées [Zinet, 2010]

En raison de la présence de ces zones amorphes interlamellaires, les sphérolites sont par nature des entités semi cristallines [Zinet, 2010].

Les sphérolites représentent des entités symétriques essentiellement de forme sphérique ayant des propriétés de biréfringence. La figure I.11(a) montre un sphérolite de polypropylène (PP) ou les zones blanches sont constituée de lamelles séparées par des phases amorphes en noirs. Le sphérolite a une propriété optique particulière (figure I.11(b)), la forme d'une croix de malte est observée lors de l'utilisation d'un microscope optique entre polariseurs croisés.

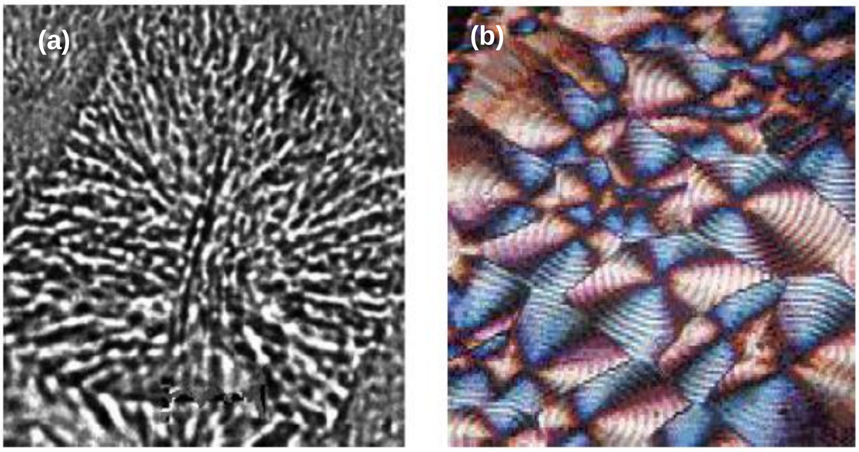


Figure I.11 : sphérolites de :
(a) polypropylène (PP)
(b) polyéthylène (PE)

Au cours de la cristallisation, le nombre de germes détermine la taille finale de sphérolites [CHELLOUFI, 2007] : plus le nombre de germes est grand, plus la taille des sphérolites et petites. En effet, les conditions de refroidissement local peuvent conduire à des morphologies variant dans l'épaisseur du produit. Dans les zones de refroidissement rapide, on obtient plutôt une microstructure à sphérolites de très petites tailles, voire non sphérolitique, et un faible taux de cristallinité. De la même manière, une trempe depuis l'état fondu diminue le taux de cristallinité [HAMOUDA, 2000].En revanche pour un refroidissement lent, la microstructure comprend des sphérolites plus gros (50μm) comportant des vides, le taux de cristallinité sera alors plus élevé [HAMOUDA, 2000], [CANGEMI, 2002].

Sachant que le taux de cristallinité χ_c représente la proportion de la phase cristalline (en masse ou en volume). Il donne l'importance de la structure cristalline dans l'ensemble de la matière.

$$\chi_c = \frac{M_c}{M} \qquad (I.04)$$

$$\chi_c = \frac{V_c}{V} \qquad (I.05)$$

Où M_c et V_c sont respectivement la masse et le volume de la phase cristalline. M et V, respectivement sont : la masse et le volume de l'échantillon.

Expérimentalement, le taux de cristallinité est mesuré par densimétrie, par analyse calorimétrique (DSC differential scanning calorimetry) ou par diffraction des rayons X aux grands angles.

Le tableau I.03 représente l'intervalle du taux de cristallinité χ_c de quelques polymères semi-cristallins :

Tableau I.03 : taux de cristallinité χ_c (%) de quelques thermoplastiques semi- cristallins. [Wenderlish, 1973]

Polymère	Abréviation	χ_c (%)
Polyamide	PA	35- 40
Poly (oxyméthylène)	POM	70- 80
Poly (téréphtalate d'éthylène)	PET	30- 40
Poly (téréphtalate de butylène)	PBT	40- 50
Polytétraphluoréthylène	PTFE	60 -80
Polyéthylène haute densité	PEHD	70- 80
Polyéthylène basse densité	PEBD	45- 55

I.6.4 Selon leurs types :

Les polymères sont divisés en trois parties, suivant des différences de structures macromoléculaires aboutissant à des différences importantes dans les propriétés thermomécaniques : thermodurcissable, élastomère et thermoplastique.

a) Thermodurcissables :

Les thermodurcissables sont composés d'un réseau tridimensionnel de macromolécules solidaires non seulement par des liaisons secondaires, mais également par des liaisons covalentes induites entre autres par des pontages de brins de chaînes (figure I.12).

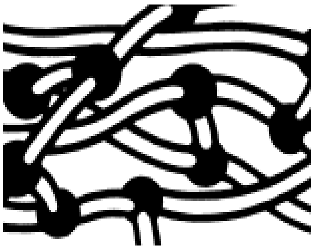


Figure I.12 : Structure d'un Thermodurcissable

A température ambiante le matériau est dur. Les liaisons chimiques sont si solides qu'elles ne peuvent pas être rompues quand le matériau est chauffé, contrairement aux liaisons physiques qui sont sensibles à la chaleur. Les nœuds de réticulation interdisent la séparation des macromolécules. Comme le taux de réticulation est élevé, la mobilité des chaînes est fortement réduite, et en conséquence, ces matériaux ont une grande rigidité.

b) Elastomères :

Les élastomères (comme par exemple : les caoutchoucs des pneumatiques ou les joints d'appareils sous pression, des semelles de chaussures, certains isolants) présentent une architecture tridimensionnelle faiblement réticulée (figure I.13) et se caractérisent principalement par leur grande déformabilité, avec des allongements réversibles qui peuvent aller jusqu'à plusieurs centaines de pourcent de leur longueur initiale (comportement caoutchoutique).

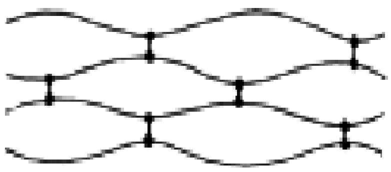


Figure I.13 : Structure d'un élastomère

Cette grande capacité de déformation réversible est due à la souplesse des chaînes et à la grande longueur des segments moléculaires entre deux nœuds de réticulation.

c) Thermoplastiques :

Comme son nom l'indique le matériau devient plastique par chauffage. L'architecture de la macromolécule est linéaire ou ramifiée (figure I.14), dont la cohésion est assurée grâce à des liaisons secondaires d'origine électrostatiques de Van der Waals ou par des liaisons dipolaires comme les liaisons hydrogènes.

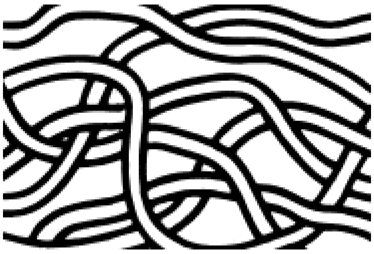


Figure I.14 : Structure d'un Thermoplastique

Les liaisons secondaires sont facilement rompues lorsque l'agitation thermique augmente. Ainsi, leur module d'élasticité et leur viscosité en écoulement diminuent sous l'effet de la température.

Les thermodurcissables et les élastomères sont des polymères amorphes. Pour les thermoplastiques, leurs morphologies peuvent être amorphe ou semi cristalline. Cette classification en trois grandes catégories (élastomères, thermodurcissables, thermoplastiques) est assez arbitraire. Des matériaux comme les polyuréthanes existent aussi bien sous forme de thermodurcissables que d'élastomères. Entre les thermoplastiques et les élastomères se situe d'ailleurs une classe de matériaux, appelés les élastomères thermoplastiques avec des propriétés intermédiaires.

Il est à noter qu'à température ambiante : la phase amorphe des polymères semi-cristallins peut être à l'état vitreux, comme c'est le cas pour les polyamides (Nylon) et les Polyéthylènes Téréphtalates, ou à l'état caoutchoutique, comme pour le PEHD et le Polypropylène.

I.6.5 : selon leurs domaines d'état :

Le domaine d'état exprime la variation de comportement du matériau en fonction du changement de température. Pour un matériau polymère on distingue trois domaines d'états : état vitreux, état caoutchoutique et état fondu.

Comme nous l'avons cité auparavant, un polymère semi cristallin possède deux températures caractéristiques : de transition vitreuse T_g et de fusion T_f **.**

Entre les états vitreux et caoutchoutique, il existe une zone nommée **zone de transition vitreuse**. Ce phénomène est définit seulement pour les polymères amorphes et les phases amorphes de thermoplastiques semi-cristallins. La

température de transition vitreuse T_g trouvant dans cette zone a une grande importance, car elle caractérise le passage du polymère d'un état dur et fragile à un état mou et souple lors d'une élévation de température. Elle dépend de :

- La rigidité de la chaîne polymère (une chaîne rigide aura une T_g haute, et une chaîne souple aura une T_g basse).
- La taille des groupes latéraux (des groupes latéraux grands vont être des obstacles au glissement des chaînes et donc donner un polymère de haute T_g).
- La force des interactions intermoléculaires (des interactions fortes donnant une haute T_g).

Entre les états caoutchoutique et fondus, il y a un autre domaine appelé **zone de fusion**, caractérisé seulement pour les polymères thermoplastiques semi cristallins. La température correspondante est nommée température de fusion T_f, définie comme le passage d'une structure semi-cristalline à un état liquide amorphe et elle correspond à la température de fusion des cristaux. Les thermoplastiques amorphes, les élastomères et les thermodurcissables ne sont pas concernés par cette température ; car T_f est la conséquence de la fondation de cristallites à une température élevée.

a) Etat vitreux (pour $T<T_g$) :

Le matériau est solide et rigide, il montre un comportement semblable au verre, les mouvements intermoléculaires ça veut dire les glissements des chaînes sont bloqués. Cet état est obtenu lorsque le matériau est refroidi à une température inférieure à T_g. Lors d'une sollicitation, le polymère présente une déformation élastique, basée sur des modifications réversibles des distances atomiques et des angles de valences des liaisons chimiques.

b) Etat caoutchoutique (pour $T_g<T<T_f$) :

Ce domaine se situe dans le sens des températures croissantes ; les mouvements de rotation et de transition des segments de chaînes sont possibles, de sorte que les macromolécules peuvent adopter une forme étirée sous l'effet d'une sollicitation. Le comportement des matériaux polymères dans ce domaine de températures étant semblable à celui du caoutchouc, cet état est également appelé état caoutchoutique.

c) Etat fondu (pour $T > T_f$) :

Après cette zone le matériau passe à l'état fondu ou liquide (à très haute température) ; l'état d'abord est visqueux puis, l'écoulement devient plus en plus facile.

On peut résumer ce qui a été écrit sur les polymères dans le tableau I.04 et la figure I.15 :

Tableau I.04: Classification des polymères selon leurs types, structures et morphologies

Polymère		
Type	**structure**	**morphologie**
Thermoplastique	Linéaire v ramifiée	Semi cristalline v amorphe
Thermodurcissable	réseau tridimensionnel fortement réticulé	amorphe
Elastomère	réseau tridimensionnel faiblement réticulé	amorphe

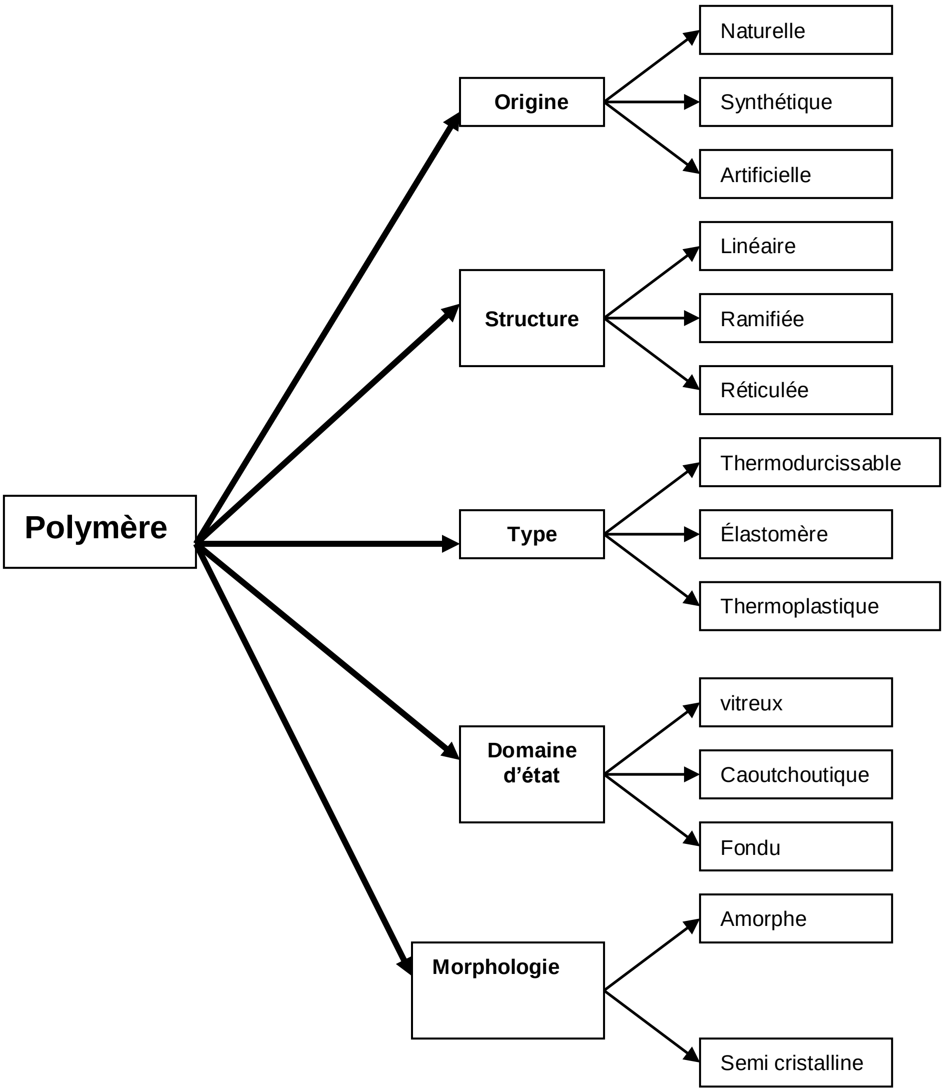


Figure I.15: Différentes classifications de polymère

I.7 A propos du PEHD :

En 2014, la production mondiale des polymères synthétiques a été estimée de 311 millions de tonnes [conso globe]. Le polyéthylène (PE), lui seul, a représenté environ le tiers de cette production (100 millions de tonnes [société chimique de france]). Il appartient à la famille de polyoléfines et fait partie des thermoplastiques semi cristallins. Considéré à l'heure actuelle sur le marché, comme le polymère le moins cher avec une structure chimique trop simple. Son nom vient du fait qu'il est obtenu par la polymérisation de monomères d'éthylènes (figure I.16).

$$\underset{\text{Éthylène}}{C_2H_4} \xrightarrow{polymérisation} \underset{\text{Polyéthylène}}{CH_2 - CH_2}$$

Figure I.16 : Schéma simplifié sur l'obtention du polyéthylène PE

Les caractéristiques du PE sont :

- Composé uniquement de carbone et d'hydrogène.
- Plus léger que l'eau (masse volumique entre 0.90 et 0.96 g/cm³).
- Thermo-fusible.
- Brûle entièrement en rejetant du CO_2 et de l'eau.
- Non toxique et inerte.

Le PE est un nom générique, couvre plusieurs types de polyéthylènes qui ont été obtenu par différentes méthodes de polymérisation de l'éthylène. Les conditions de son synthèse influent énormément sur la structure de produit final [BABA Ahmed, 2014] et l'architecture macromoléculaire des différents PE contrôle les propriétés du matériau à l'état fondu (la rhéologie), ce qui influence le procédé de mise en forme, puis les propriétés mécaniques du produit fini ([AUDUREAU, 1982], [HERT, 1982], [TROTIGNON, 1996], [CARREGA, 2000] et [RAULT, 2002]).

I.7.1 Historique de développement :

1939 : Le procédé utilisé est fondé sur une polymérisation radicalaire de l'éthylène à haute pression conduisant à des chaînes ramifiées. L'architecture macromoléculaire irrégulière résultant de cette technique a pour conséquence une cristallisation difficile du matériau qui est alors appelé polyéthylène à basse densité (PEBD) (figure I.17).

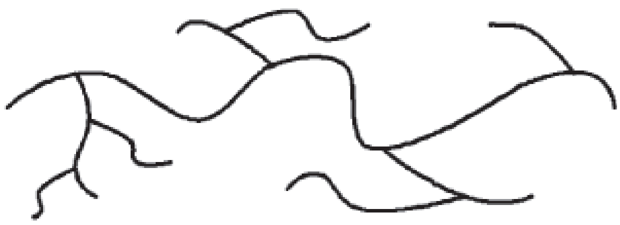


Figure I.17 : Schéma simplifié de la structure du PEBD

Les essais réalisés sur le polyéthylène révélèrent d'excellentes propriétés diélectriques et de haute résistance. Concrètement, sa résistance à l'eau en fait un parfait isolant pour les câbles sous-marins. Pendant la deuxième guerre mondiale, la majeure partie du polyéthylène fut utilisée pour isoler les câbles dans les installations radar.

1955 : de nouvelles techniques ont été développées pour la production de polyéthylène avec différents catalyseurs et conditions d'opération tel que des productions à basse pression, les systèmes développés furent :

a) Le procédé Standard Oil (procédé Zletz), basé sur l’emploi d’un catalyseur à l’oxyde de molybdène, maintenant il est abandonné.
b) Le procédé de Phillips utilise un catalyseur d'oxyde de chrome sur alumine de silice.
c) Le procédé Ziegler qu’emploie un catalyseur de métal alkylo aluminium.

Le polyéthylène produit par les procédés précédemment cités, s'identifie comme polyéthylène linéaire ou polyéthylène à haute densité (PEHD). Comme son nom l'indique, le polyéthylène est essentiellement linéaire dans sa structure (figure I.18).

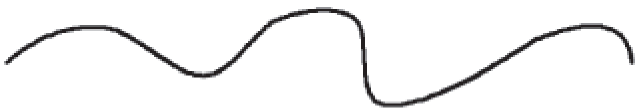


Figure I.18 : Schéma simplifié de la structure du PEHD

1980 : développement d’un polyéthylène linéaire contenant des ramifications courtes, appelé polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) (figure I.19).



Figure I.19 : Schéma simplifié de la structure du PEBDL

1990 : De nouveaux catalyseurs sont développés dans les années 1990 par Dow et Exxon. Ce sont les métallocènes qui ont la particularité d'assurer un meilleur contrôle de la dispersion des masses moléculaires, de la dispersion des comonomères le long de la chaîne et du degré de branchement long/branchement court d'un polyéthylène. Ce procédé permet de produire de nombreux grades de PE allant d'un matériau de moyenne densité (PEMD) à un matériau de haute densité (PEHD). Deux autres types de PE sont crées : le polyéthylène à bas poids moléculaire (PEBPM) et à l'inverse le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (PEUHPM).

I.7.2 Phases cristallines du Polyéthylène :

Si un certain nombre de conditions sont réunies (régularité structurale et refroidissement lent) ([WUNDERLICH, 1973], ([WUNDERLICH, 1976] et [MONASSE, 1996]), comme pour tous les semi cristallins, le refroidissement du polyéthylène à partir de l'état liquide, provoque une cristallisation de ses chaînes

macromoléculaires. Dès lors, elles s'arrangent parallèlement les unes par rapport aux autres et un processus de repliement multiple d'une même chaîne en segments de longueur voisine se produit pour former les lamelles cristallines (figure I.20) :

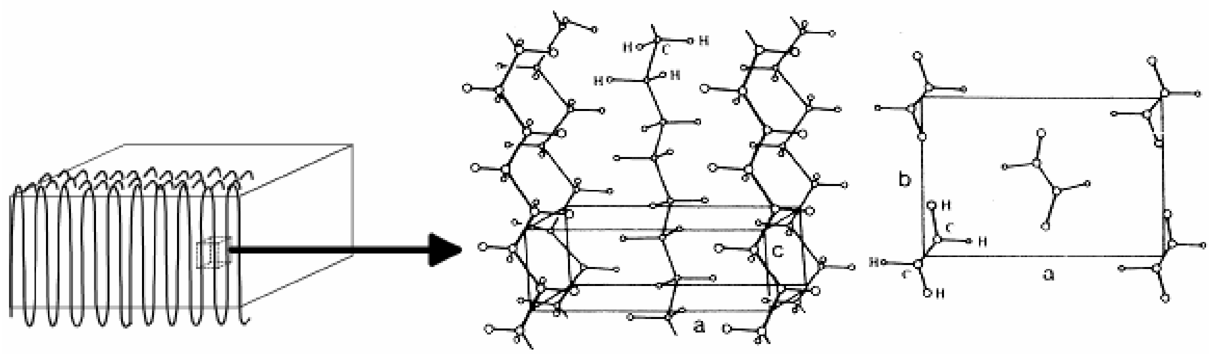


Figure I.20 : structure cristalline du polyéthylène

Trois structures cristallines sont observés dans le polyéthylène : orthorhombique, monoclinique et hexagonale ; d'où la phase orthorhombique est considérée come la plus stable et la plus courante :

a) Phase orthorhombique :

Cette phase a été découverte par BENN en 1939 [BENN, 1939], les paramètres de maille mesurés sont a = 0,740 nm, b = 0,493 nm et c = 0,253 nm (l'axe de chaine) (figure I.21). Elle est obtenue par des conditions normales de température et de pression 295 <T< 373 °K, 0< P <2,5 GPa, le PE cristallise sous cette forme à partir du fondu ou en solution.

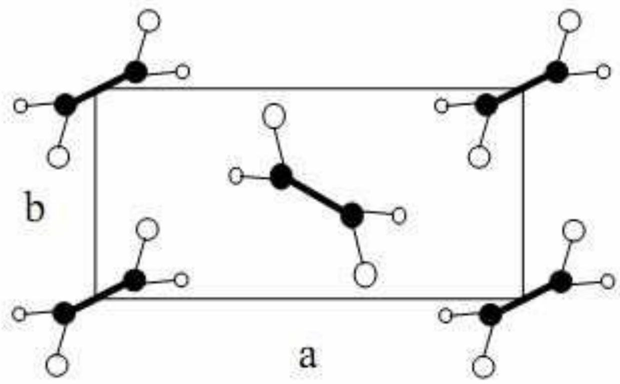


Figure I.21 : Maille cristalline élémentaire de la phase orthorhombique du PE (vue le long de l'axe de chaine)

Dans cette maille élémentaire, 4 chaînes sont situées au sommet du plan basal. La chaîne située au centre est pivotée de 90° autour de son axe, par rapport aux 4 autres chaînes. Il y a deux motifs éthylène par maille.

D'après Busing [BUSING, 1990], Les dimensions à 23 °C de la maille orthorhombique de polyéthylène linéaire sont: a = 0.74069 nm, b = 0.49491 nm et c = 0.25511 nm (L'axe de chaîne) qui donne une densité de cristal de 996.2 kg/ m^3.

b) Phase monoclinique :

C'est une phase métastable, obtenue que sous fortes déformations à froid ou par cristallisation à très basses températures. Cette phase se transforme en phase orthorhombique juste en dessous de son point de fusion. Elle a été découverte par Teare et Holmes en 1957 [TEARE, 1957]. D'après SETO [SETO, 1968], les dimensions de la maille pour cette phase à 23°C sont : a = 0.809 nm, b = 0.253 nm (l'axe de chaîne), c = 0.479 nm et β = 107.9°, qui donne une densité en cristal de 997 kg /cm^3. Les plans à zigzags des chaînes du la maille monoclinique ont une orientation uniforme (Figure I.22) :

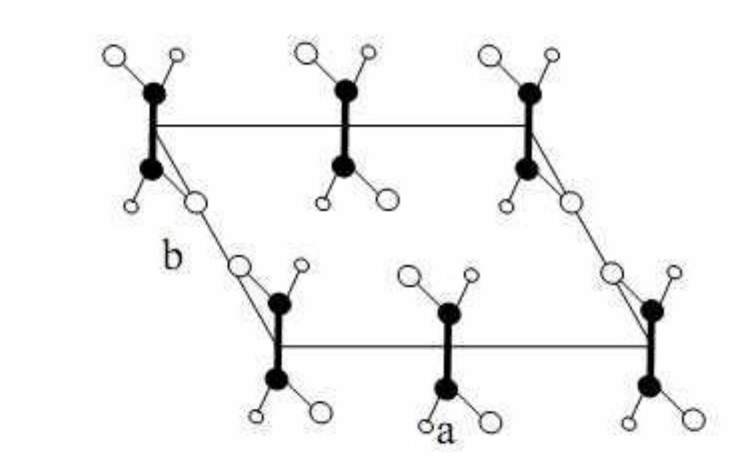


Figure I.22 : Maille cristalline élémentaire de la phase monoclinique du PE (vue le long de l'axe de chaine)

c) Phase hexagonale :

La phase hexagonale a des propriétés très spéciales, obtenue dans les cas extrêmes de cristallisation sous très hautes pressions (supérieure à 5000 Kg/cm^2). Cette phase a été découverte par BASSET [BASSET, 1974]. Les chaines dans la maille unitaire sont étirées et la densité est très élevée. Les dimensions de la maille sont : a = 0.842 nm, b = 0.456 nm et c= 0.255 nm (Figure I.23). Cette forme cristalline se transforme à la structure orthorhombique aux pressions et températures inférieures.

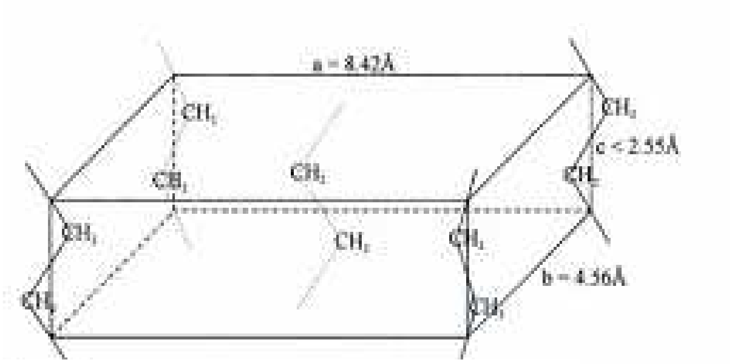


Figure I.23 : Maille cristalline élémentaire de la phase hexagonale du PE

Les principales propriétés de quelques types de PE sont données au tableau I.05 :

Tableau I.05: principales propriétés de quelques types de PE [CARREGA, 2000]

	PEBD (LDPE)	PEHD (HDPE)
Densité	> 0.93	>0.955
Caractéristiques	souplesse, tenue aux chocs, barrière à la vapeur d'eau, inertie chimique, isolation électrique. Mise en œuvre sur une large plage de températures, étirabilité, brillance, résistance au froid….	rigidité>PEBD, barrière eau, gaz, tenue aux solvants + , opacité, résistance au choc, moulabilité, résistance à l'abrasion, glisse, tenue à basse et haute température, tenue améliorée à la fissuration ….

Et quelques caractéristiques du PEBD et PEHD avec leurs densités sont données au tableau I.06 :

Tableau I.06: quelques caractéristiques du PEHD et PEBD [BOTTIN, 2014]

propriétés	**PEBD**	**PEMD**	**PEHD**
Masse volumique $M_v (g/cm^3)$	0,915 à 0,935	0,93 à 0,945	0,945 à 0,970
Taux de cristallinité $\chi(\%)$	<40	40 à 60	60 à 80
Température de transition vitreuse $T_g (°C)$	-133 à -103	-	-120
Température de fusion $T_f (°C)$	105 à 115	-	118 à 146

I.7.3 Relaxations dans le Polyéthylène :

Les polymères semi-cristallins, dans le cadre du régime linéaire, des petites déformations se comportent comme des corps viscoélastiques ; c'est-à-dire que leur déformation combine des processus élastiques et visqueux. Leur comportement

mécanique se traduit donc par une réponse dépendant du temps suivant la sollicitation. Ces propriétés viscoélastiques sont la traduction des mouvements moléculaires des chaînes au sein du matériau qui se caractérisent par le phénomène de relaxation. En effet, la phase cristalline, rigide au-dessus de la température de transition vitreuse évolue progressivement vers un comportement viscoélastique qui fait chuter rapidement son module élastique bien en dessous de la température de fusion cristalline, par suite de la libération de mobilité moléculaire au sein du cristal.

La connaissance des températures des relaxations liées à la phase cristalline, ainsi que les mouvements moléculaires mis en jeu, sont des paramètres indispensables à la compréhension des processus de déformation des polymères semi-cristallins [HACHOUR, 2014].

Trois processus de relaxation sont généralement observés dans le PE : γ, β et α par ordre de température croissante (figure I.24). Ces différents processus sont mesurables par spectroscopie mécanique (matériau soumis à une déformation alternative) ou diélectrique (matériau soumis à un champ électrique alternatif).

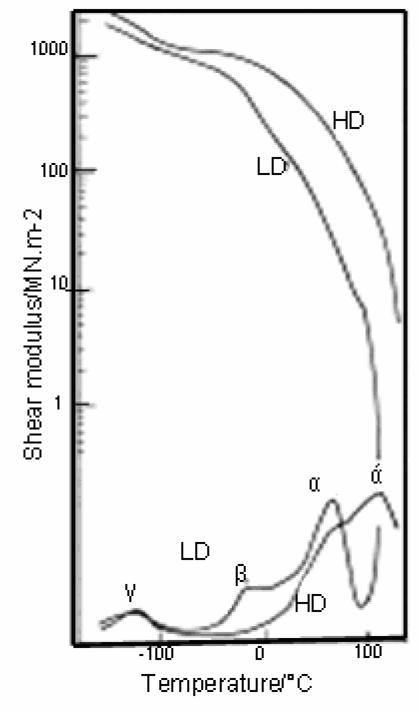


Figure I.24 : Evolution du module élastique (log E') et du facteur de dissipation (tan δ) en fonction de la température lors d'analyses mécaniques dynamiques réalisées sur le PEHD et le PEBD [ARRIDJE, 1975]

a) Relaxation γ :

Particulièrement bien définie dans le polyéthylène, la relaxation γ est généralement liée à la phase amorphe ([ALBEROLA, 1992], [CRUM, 1967]). Elle se caractérise par des mouvements moléculaires dans cette phase dans le domaine de température (-150°C, -120°C). C'est la relaxation principale associée à la transition vitreuse du polyéthylène [RAULT, 2002]. L'intensité de cette relaxation décroît lorsque la cristallinité augmente (diminution de la quantité de phase amorphe), moins le pic est intense et plus T_γ est importante. Cette température de transition vitreuse varie inversement avec la masse moléculaire en nombre. En outre, le nombre et la disposition des ramifications (branches courtes ou longues) dans une macromolécule influent sur la transition vitreuse. D'un point de vue général, plus les branchements sont petits et symétriques, plus la température de transition vitreuse est faible. L'énergie d'activation de la transition vitreuse est comprise entre 50 et 100 kJ/mol ([ARRIDJE, 1975], [PEGORETTI, 2000], [RAULT, 2002]).

b) Relaxation β :

La relaxation β a lieu dans le domaine de température (-30°C, 10°C). L'origine de cette transition est beaucoup plus controversée que la transition vitreuse. Effectivement, d'après la littérature, trois processus collectifs participent à cette relaxation :

i) mouvements de segments de chaînes de la phase amorphe ([ARRIDJE, 1975], [PEGORETTI, 2000], [SIROTKIN, 2001], [FU, 2003]).

ii) mouvements de molécules de la région interfaciale entre la phase amorphe et la phase cristalline ([SIROTKIN, 2001], [RAULT, 2002], [CASTAGNET, 2000]).

iii) mouvements de boucles de repliement "libres" dans les lamelles cristallines (ARRIDJE, 1975], [PEGORETTI, 2000].

Cependant, il est généralement admis que l'intensité de ce phénomène β augmente avec le nombre de branchements latéraux courts et longs ([NORTON, 1984], [LEUNG, 1988], [CASTAGNET, 1998], [BROOKS, 1999], [PEGORETTI, 2000] et [SIROTKIN, 2001]). En effet, d'après la figure I.24, cette relaxation est beaucoup plus marquée pour le PEBD branché que pour le PEHD linéaire. Ces ramifications participent directement et indirectement au processus β. Ainsi, d'après Arridge [ARRIDJE, 1975], les points de branchement sur la chaîne principale dissipent l'énergie fournie au système au cours de la sollicitation. De plus, selon ce même

auteur, les ramifications gênent le processus de mise en ordre des repliements de chaînes dans les lamelles, créant ainsi les boucles "libres" dont le mouvement contribue à la relaxation. L'énergie d'activation de cette transition est comprise entre 120 et 400 kJ/mol ([BROOKS, 1999], [RAULT, 2002]).

c) Relaxation α :

La relaxation α est observée pour tous les polymères semi cristallins et se manifeste aux alentours de 70°C [DEVILLIERS, 2011]. Elle est associée à la phase cristalline du polyéthylène et est caractérisée par les mouvements coopératifs impliquant toute la longueur des chaînes cristallines, se traduisant par un glissement des chaînes par cisaillement ([ARRIDJE, 1975], [LEUNG, 1988], [BROOKS, 1999]). Plus le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles augmentent, plus la transition α est marquée et plus T_α est élevée. L'énergie d'activation de ce processus est comprise entre 100 et 400 kJ/mol ([BROOKS, 1999], [RAULT, 2002]). Par ailleurs, cette relaxation α se caractérise dans certains cas par l'apparition d'un second pic noté α' (Figure I.24). L'origine de ce phénomène est très controversée. En effet, d'après Pegoretti et al. [PEGORETTI, 2000], ce second pic est dû à une cristallinité inhomogène au sein du matériau. Ward [Ward, 1971] suggère que le pic α' résulte de phénomènes de glissement à la surface des lamelles conduisant à une flexion de celles-ci. Selon les travaux de Gaucher-Miri [Gaucher-Miri, 1995], la relaxation α provient d'un glissement inhomogène des lamelles (ces dernières se transformant en plusieurs blocs).

On peut résumer ce qui a été écrit sur le PEHD dans la figure I.25 :

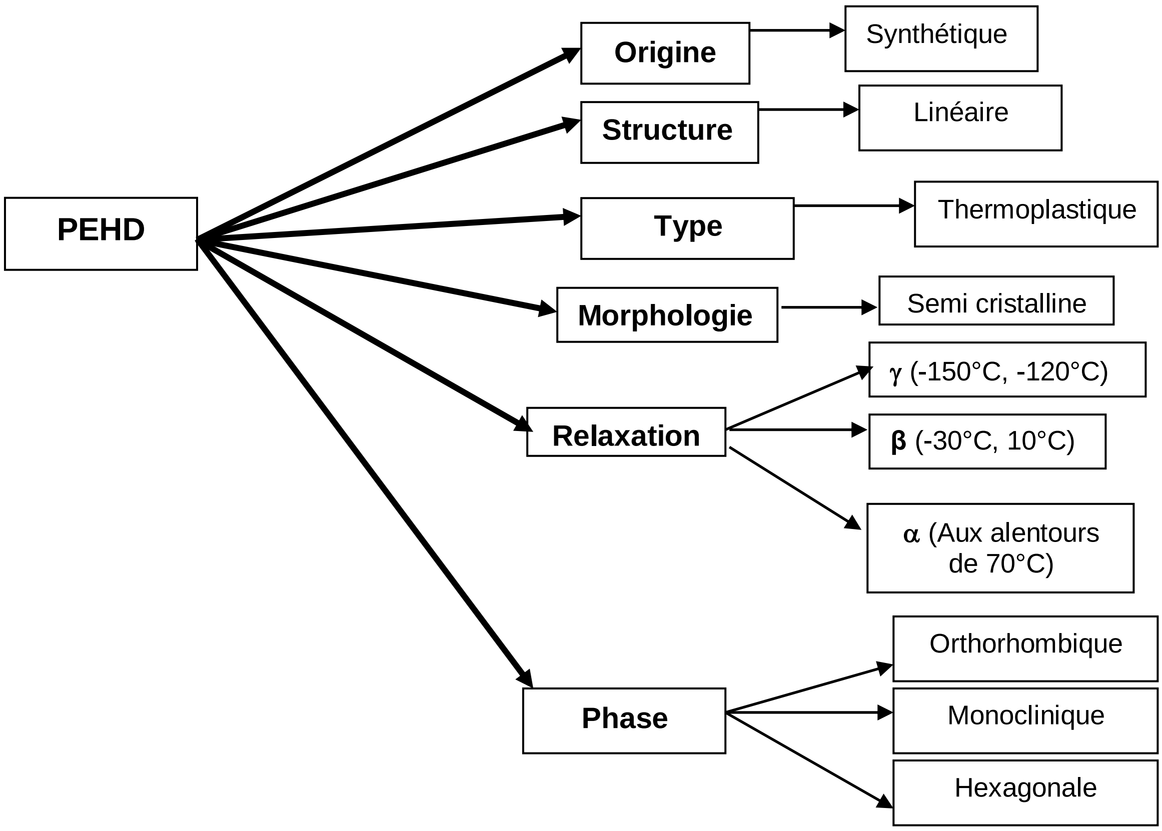


Figure I.25 : Différentes classifications du Polyéthylène à Haute Densité (PEHD)

I.7.4 Application du PEHD :

Le PEHD est capable de répondre à des exigences techniques pointues et permet ainsi la fabrication de produits de haute technologie [ADDIEGO, 2006]. On va citer quelques applications : [ZEGGAI, 2014]

a) Distribution d'eau potable :

Après une première expérimentation dans les branchements, les hydrauliciens n'ont pas tardé à généraliser les tubes PEHD dans les réseaux de distribution d'eau potable et dans les réseaux d'adduction.

b) Distribution de gaz :

Paradoxalement, les gaziers ont été les premiers à adopter les tubes PEHD en tant que produit exclusif dans les réseaux de distribution de gaz à moyenne pression (4 – 8 et jusqu' à 10 bars dans certains pays).

c) Assainissement sous pression :

La bonne résistance chimique des tubes; en PEHD vis-à-vis de l'agressivité des effluents, ainsi que l'absence de risque de pollution et ce, grâce à la qualité des assemblages (par soudage) et une bonne flexibilité ont conduit tout naturellement à leur prescription dans les réseaux d'assainissement sous pression, notamment lorsque le tracé s'avère accidenté.

d) Réseaux anti-incendie :

Les tubes PEHD s'utilisent de plus en plus dans ce type de réseau, car ils ne fuient pas et ne se détériorent pas dans le temps sous l'effet de la corrosion, et ce, grâce à leur inertie chimique. Par ailleurs, pour les tronçons de réseau hors sol, il y a lieu d'utiliser des tubes en acier.

e) Dessalement d'eau de mer :

Depuis l'avènement des grands diamètres, permettant le passage de grands débits, l'amenée de l'eau de mer vers les stations de dessalement se fait exclusivement en tubes PEHD. Ce quasi-monopole dans une telle application a été obtenu grâce à deux avantages : Une insensibilité à la salinité de l'eau de mer et une flexibilité qui permet aux conduites de résister durablement aux courants marins sans se détériorer.

f) Emballage :

Le polyéthylène à haute densité (PEHD) est utilisé aussi pour fabriquer des emballages rigides de lait, de produits chimiques et de détergents ainsi que de réservoirs d'essence pour voitures.

I.8 Vieillissement d'un polymère :

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication [VERDU, 1984]. Il se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles classiquement caractérisées par une perte des propriétés initiales (Poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ ou une fragmentation [GHERARDI, 1998] et [CONGIERAS, 2005]. Quant à la dégradation, elle est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes. Elle peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa

morphologie. Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique ou chimique.

I.8.1 Vieillissement physique :

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface.

a) Vieillissement par transfert de masse :

La figure I.26 schématise la pénétration d'un solvant dans un système polymère lors de la diffusion du solvant entre les molécules du solvant et les macromolécules en détruisant des liaisons intermoléculaires.

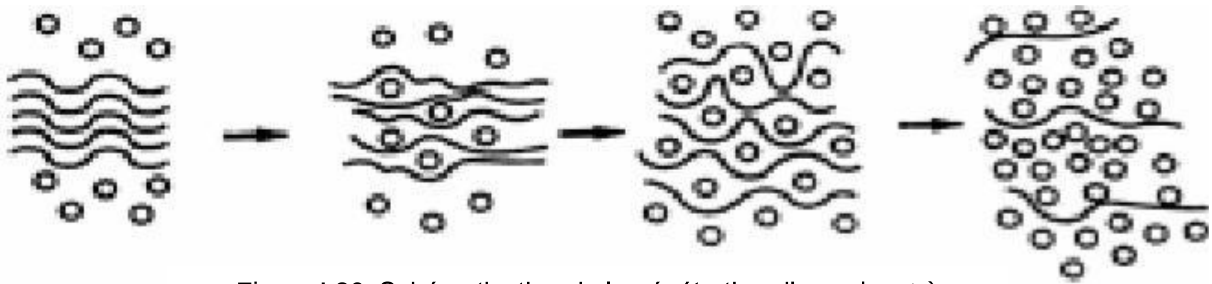


Figure I.26: Schématisation de la pénétration d'un solvant à l'intérieur d'un système polymère

b) Vieillissement thermique :

La température est l'un des facteurs déterminant de la dégradation, plus l'énergie thermique apportée est élevée plus une déstabilisation se produit au sein du polymère [COLLIN, 2001].

c) Vieillissement thermo-oxydant :

C'est l'effet d'un couplage entre la température et l'oxygène. Le phénomène d'oxydation dépend fortement de la température à laquelle se produit l'oxydation en comparaison avec les températures de transitions vitreuses [VERDU, 1980] et [MENGUY, 1997]

d) Vieillissement mécanique :

Un apport d'énergie d'origine mécanique peut affecter le système, plus exactement; une destruction chimique apparaît sous une contrainte mécanique. Il est très difficile de cerner cette dégradation car des contraintes existent toujours comme lors de l'extrusion du polymère ou ce sont des causes mal définies.

I.8.2. Vieillissement chimique :

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage. Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent. Le vieillissement chimique comprend:

a) Vieillissement thermochimique :

Correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température.

b) Vieillissement photochimique :

C'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante *A* à l'état excité [*A*]*, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée. La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm.

c) Vieillissement hydrolytique :

S'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques.

d) Vieillissement radiochimique :

Par des radiations ionisantes de forte énergie ($X, \alpha, \beta, \gamma,$ neutrons).D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister, on peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécanochimique), etc

On peut résumer ce qui a été écrit sur le vieillissement des polymères dans la figure I.27 :

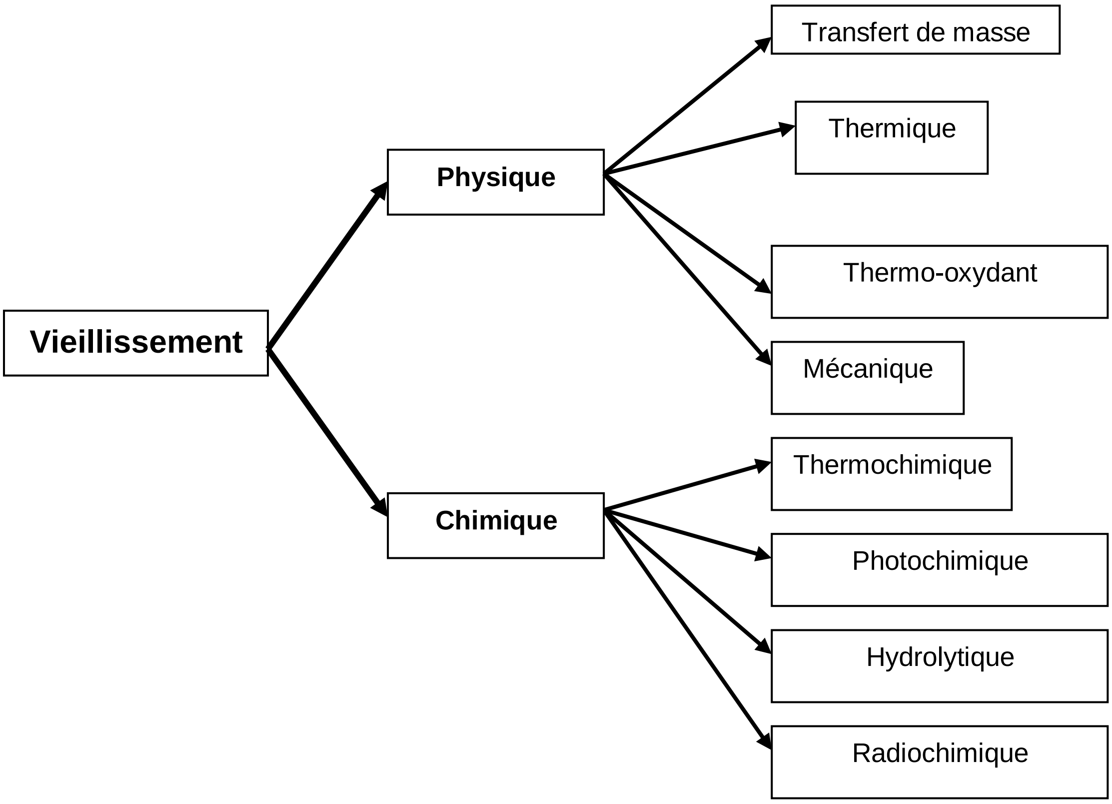


Figure I.27 : Différentes classifications des vieillissements des polymères

I.9 Propriétés et utilisations de polymères:

On donne ci après quelques propriétés des matières plastiques et leurs applications dans notre vie quotidienne :

I.9.1 Recyclage :

Le caractère particulier des thermoplastiques, contrairement aux thermodurcissables et les élastomères, est d'avoir la possibilité de les recycler (mais pas indéfiniment). Il est alors possible de changer leur forme plusieurs fois (en les chauffant jusqu'à leur point de fusion puis en les refroidissant lentement).

La figure I.28 signifie que le matériau concerné à la propriété de recyclage, ce signe est appelé sigle Ruban de Möbius [ecoroute].

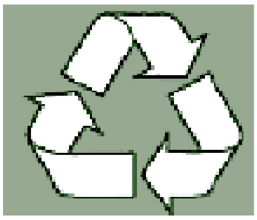


Figure I.28 : Signe de la propriété de recyclage

Chacune de ces trois flèches se trouvent dans cette figure ont des significations [armange] :

- La première : symbolise la collecte des matériaux usés.
- La seconde : la réutilisation et la production de nouveaux produits grâce aux rebuts.
- La troisième : reconnaît le rôle important du consommateur qui réclame de plus en plus des produits recyclés.

On trouve généralement un nombre entre ces trois flèches (figure I.29) :

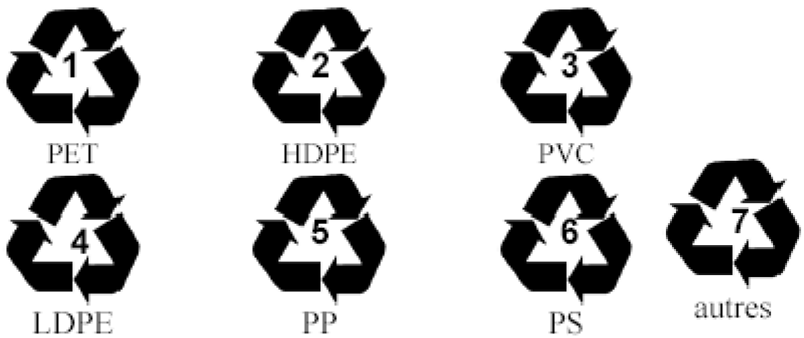


Figure I.29 : sigles Ruban de Möbius pour quelques polymères

Ce système de codage peut être utilisé pour identifier les plastiques lorsqu'ils sont triés manuellement.

Le recyclage des plastiques est un moyen de protection de l'environnement, et ce par la réduction de déchets. Etant un dérivé du pétrole, la réduction du plastique et ses déchets représentent un intérêt environnemental et économique, sachant que le recyclage d'une tonne de plastique équivaut à une économie de 700 Kg de pétrole brut [Plastoc].

Les produits fabriqués à base de plastiques recyclés couvrent plusieurs domaines : des tuyaux de drainage, des cassettes audio et vidéo, des casques de vélo, il existe même des ordinateurs en plastique recyclé, c'est le défi qu'a relevé la firme IBM.

I.9.2. Conduction :

Comme nous l'avons cité précédemment, les matériaux plastiques sont des isolants thermiques et électriques. La conductivité thermique d'un polymère est mille fois plus faible que celle du cuivre et cent fois plus faible que celle de l'acier, elle se situe

entre 0,15 et 0,30 W/m °K, qui est proche de celle du bois. Il en résulte les conséquences suivantes [DORLOT, 1986]:

- Il faut 1000 s pour chauffer, ou refroidir 1 cm de polymère alors qu'il ne faut que 10 s pour effectuer la même opération sur 1 cm d'acier. Ceci explique que tous les outillages de mise en forme des polymères réalisent la plastification du matériau en couche mince. Il en résulte que la plupart des objets fabriqués en polymère sont de faible épaisseur (quelques millimètres). La fabrication d'objets de plus forte épaisseur, par exemple des isolations pour câbles de haute énergie, est possible mais requiert des temps de refroidissement très élevés, donc des cadences de fabrication faibles qui ne se justifient que par les propriétés finales recherchées.
- La température d'interface entre un polymère à 200°C et un moule d'injection à 20°C sera de 40°C : la régulation thermique du moule impose la solidification du polymère dès qu'il est au contact des parois métalliques. La température d'interface entre un polymère à 200°C et un bac d'eau à 20°C sera de 80°C : un film ou une fibre de polymère cristallisera en surface dès son entrée dans un bac d'eau. En revanche, la température d'interface entre un polymère à 200°C et l'air à 20°C sera de 199°C : il sera donc possible d'étirer un fil ou un film dans l'air sur des distances importantes.
- La puissance dissipée sera dans bon nombre de procédés très supérieure à la chaleur apportée, ou enlevée, par conduction depuis l'outillage. Il sera donc souvent illusoire et économiquement non fondé de vouloir contrôler la température du polymère fondu en contrôlant la température de régulation de l'outillage.

I.9.3. Utilisations :

L'utilisation des matières plastiques est plus en plus vaste, l'emballage est l'un des premières industries utilisatrices de matières plastiques et il occupe une grande partie. Par exemple, en Europe, dans l'année 2014 la consommation de matières plastiques atteignait 26,3 millions de tonnes dont 39.5% étaient destinés à l'emballage (figure I.30).

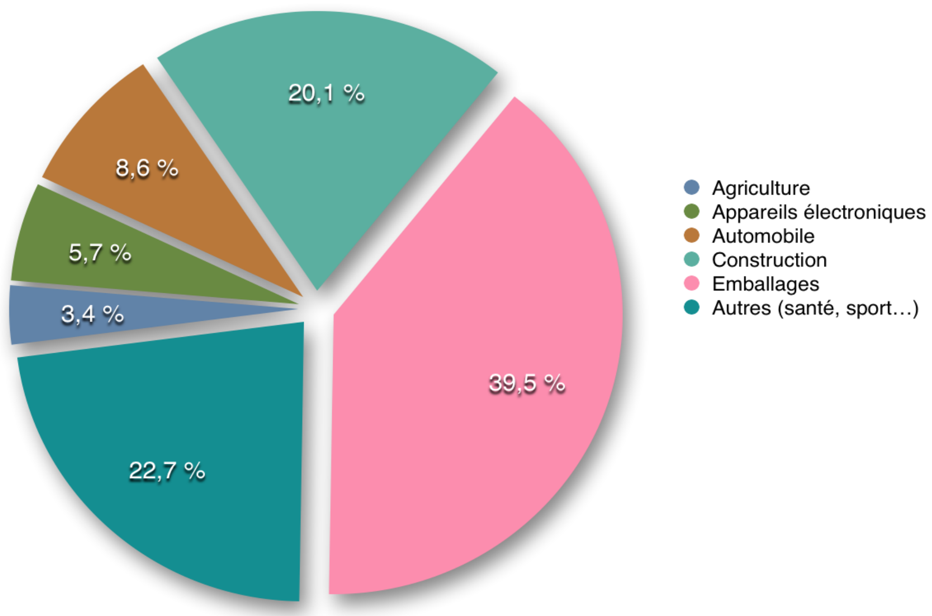


Figure I.30. Utilisation de matières plastiques en Europe dans l'année 2014 [plastics Europe]

On peut citer des exemples sur l'utilisation des matériaux plastiques pour l'emballage : Une grande partie du Polyéthylène Basse Densité (PEBD) est commercialisée en rouleaux de plastique transparent. Le Polyéthylène Haute Densité (PEHD) est utilisé pour certains films plastiques plus épais (sacs poubelle et conteneurs). Le Polypropylène, le Polystyrène et le Polychlorure de Vinyle (PVC) interviennent dans d'autres plastiques d'emballage. Le Polypropylène constitue une barrière efficace contre la vapeur d'eau.

Pour les transports, notamment dans le secteur automobile ; dans un véhicule, 100 kg de plastiques artificiels remplacent en moyenne 200 à 300 kg de matériaux traditionnels, permet sur une durée de vie de 150000 Km une économie de 750 litres de carburants [plastics converters].

L'industrie du bâtiment emploie un grand nombre de matières plastiques, notamment certaines des matières plastiques d'emballages précités. Le PVC est utilisé dans la fabrication des tuyaux, il est également employé sous forme de feuilles pour les matériaux de construction et d'isolation. De nombreuses matières plastiques servent à l'isolation des câbles et des fils électriques. D'autres produits en plastique entrent dans la composition des toitures, des cadres de portes et de fenêtres, des matériaux stratifiés, ainsi que dans certains moulages et outils de quincaillerie.

Parmi d'autres applications, on peut citer les châssis des ordinateurs, certains appareils électroniques, des bagages, des jouets, etc.

CHAPITRE II :

Déformation d'un Polymère Semi Cristallin

Ce deuxième chapitre est une suite de la recherche bibliographique. Comme son nom l'indique, il représente les processus qui subit ce type de matériaux au cours de la traction d'une vue macroscopique et autre microscopique. Le modèle d'essai cité est exploité dans la partie expérimentale de cette thèse et le PEHD, polymère pour étude, fait partie des semi cristallins. Nous avons attaché à décrire son comportement mécanique dans le domaine d'état caoutchoutique, similaire avec notre étude.

II.1 Introduction :

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, un semi cristallin est un polymère biphasique, constitué de mélange de phases amorphes et cristallines. Une de caractéristiques les plus remarquables pour ce type de matériau est sa faculté à subir une grande déformation plastique avant la rupture à température ambiante. Ce phénomène provient en partie du fait que sa température de transition vitreuse T_g (-120°C pour le PEHD) est située bien au dessous de la température ambiante [ISHIKAWA, 1990].

II. 2 Différents essais mécaniques :

Il est admis que les essais mécaniques sont indispensables à l'utilisateur afin de déterminer les caractéristiques du matériau pour son utilisation dont : la traction, la compression, la flexion, la torsion et le cisaillement (figure II. 01) :

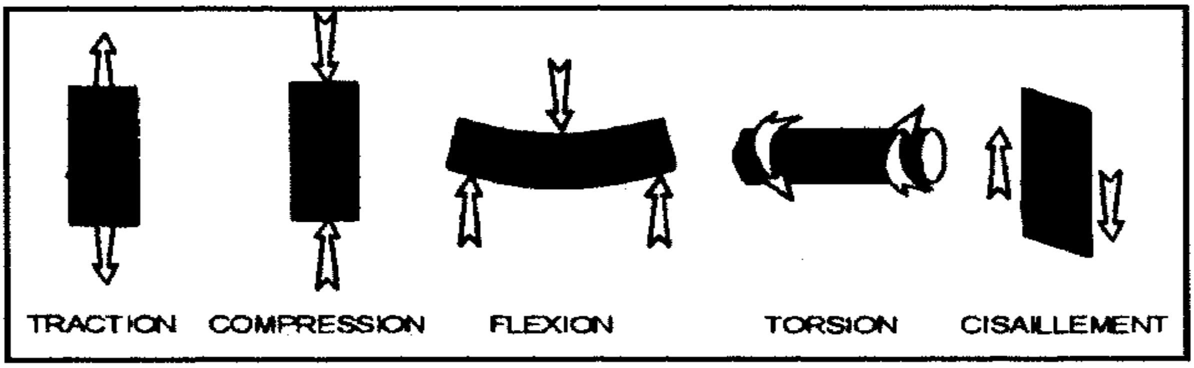


Figure II. 01. Différents essais mécaniques [BOUREGHDA, 2006]

Parmi eux, la traction est couramment utilisée ; considérée comme le plus simple essai et permet d'expliquer une partie des comportements mécaniques des matériaux.

II. 3 Essai de traction :

II.3.1 Déformation d'une vue macroscopique :

Ce type d'expérience caractérise le matériau indépendamment de la forme de l'objet sollicité, de mesurer le degré de résistance à la rupture et savoir s'il est souple ou rigide, mou ou tenace. Il consiste à placer une éprouvette du matériau à étudier (figure II.02) entre les mâchoires (mors) de la machine. L'un des ces mors, fixe, est relié à un système dynamométrique par une rotule, de telle sorte que l'axe des efforts appliqués soit confondu avec celui de l'éprouvette. L'autre mors, mobile, est relié à un système d'entrainement à vitesse de déplacement imposé. L'éprouvette en repos présente une longueur initiale l_0 et une surface initiale S_0. Lorsque les efforts sont appliqués axialement, on registre l'allongement et la force ($\Delta l(mm), F(N)$), que l'on convertit ensuite en déformation et contrainte nominales ($\varepsilon_n, \sigma_n(MPa)$) à l'aide des relations suivantes :

$$\varepsilon_n = \frac{\Delta l}{l_0} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(II.1)$$

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(II.2)$$



.

Figure II. 02. éprouvette d'essai mise en place dans la machine de traction

Le résultat de ce type d'essai est une courbe, nommée courbe de traction. Cette dernière constitue un bon élément de base pour l'expérimentateur afin de connaître le comportement mécanique du matériau exploité et ses différents grandeurs tel que : le module d'Young (module d'élasticité) $E(MPa)$, niveau de déformation à la rupture ε_{rupt}, résistances à la limite élastique $\sigma_{élast}(MPa)$, à la traction $\sigma_{max}(MPa)$ et à la rupture $\sigma_{rupt}(MPa)$.

On appelle un matériau fragile lorsqu'il atteint la rupture avant même d'enter dans le domaine plastique et ductile, lorsqu'il présente un domaine élastique et un domaine plastique.

Il est à noter, que le changement de conditions extérieures de l'expérience (température du milieu, temps d'essai,….) ou le type de polymère exploité ainsi que sa morphologie (thermoplastique amorphe ou semi cristallin, élastomère, thermodurcissable), va changer l'allure et la forme de la courbe obtenue (figures II.03). Ceci ne veut pas dire que le comportement d'un polymère est variable, voir incontrôlé. Ce sont les paramètres contrôlant son comportement et les processus élémentaires envisageables qui sont nombreux.

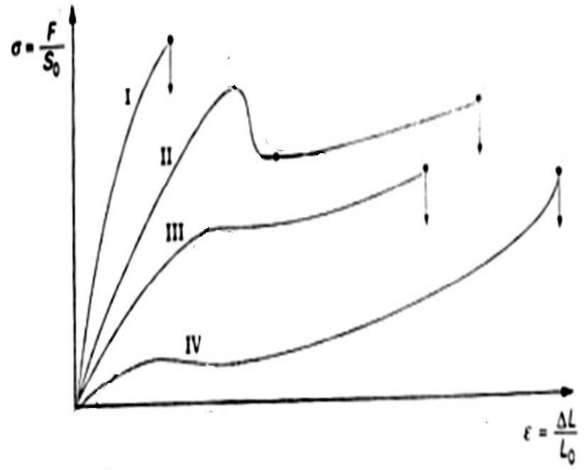


Figure II. 03. différents comportements mécaniques pour différents types de polymères

- **La courbe I :** représente le comportement d'un matériau fragile. De ce fait, il ne possède pas ou très peu de plasticité. Il s'agit là en majorité des thermodurcissables, mais il peut s'agir également quelques fois des thermoplastiques si l'essai est effectué à basse température et/ou à vitesse élevée.
- **La courbe II :** représente la plupart des comportements des polymères thermoplastiques, plus particulièrement les polymères amorphes, à température ambiante. Il s'agit des matériaux ductiles. On y observe un domaine élastique avec un maximum, ou seuil d'écoulement haut caractéristique de l'apparition d'une diminution de section, appelé striction. Celle-ci est représentée par une chute de la courbe jusqu'à un seuil d'écoulement bas. On appelle cela, un crochet de traction. Dès lors l'échantillon se déforme, quasiment à contrainte constante, jusqu'à la rupture.

La contrainte au seuil d'écoulement haut et la déformation à la rupture sont les principales caractéristiques de cet essai. En outre, la déformation au seuil d'écoulement peut varier de 4 à 10 % avec la vitesse de la traverse et la température.

- **La courbe III :** ne présente pas de seuil d'écoulement. Après le domaine élastique, le polymère se déforme plastiquement. A l'inverse du crochet de traction, on appelle cela un genou de traction. Il s'agit là surtout des matériaux amorphes proches de la température de transition vitreuse.
- **la courbe IV :** représente les matériaux hyperélastiques qui présentent un domaine élastique à très faible contrainte et une déformation très importants. Il s'agit là des élastomères.

On va s'intéresser maintenant à l'étude de traction des thermoplastiques semi cristallins (figure II.04), sollicités dans leurs domaines caoutchoutique $(T_g \langle T \langle T_f)$ (cas de notre étude)

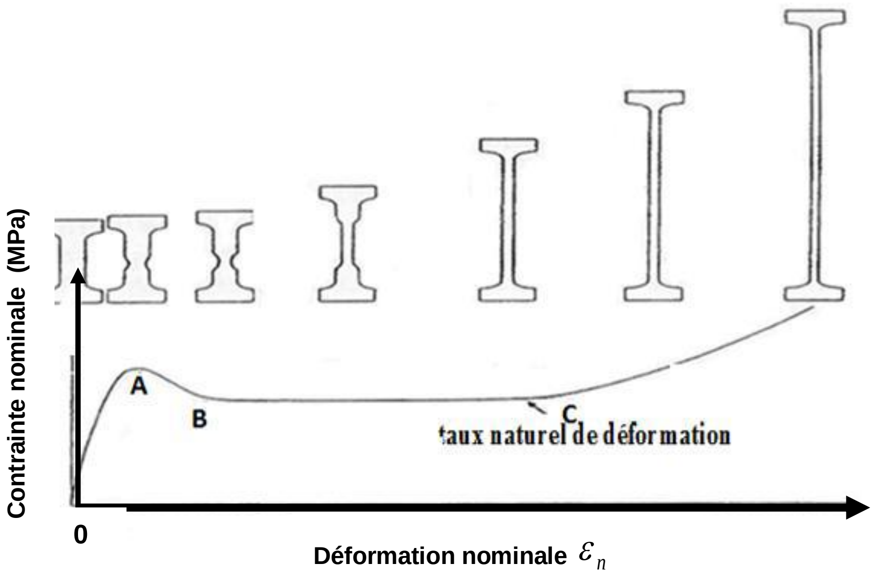


Figure II.04 : courbe schématique de l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour un polymère semi cristallin avec progression du profil de l'éprouvette étirée à vitesse d'allongement constante [CAZENAVE, 2005]

De 0 à A : au début, la courbe représente une linéarité entre la déformation et la contrainte. La pente représente le module d'Young (module d'élasticité) $E(MPa)$.

$$E(MPa) = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} ....(II.3)$$

La relation entre la contrainte σ et la déformation ε (loi de Hooke) est définie par la théorie d'élasticité linéaire des milieux continus. Les deux principales hypothèses de cette théorie sont [DORLOT, 1986] :

1. Les propriétés du corps sont homogènes et ne varient pas d'un point à l'autre.
2. Elles sont les mêmes dans toutes les directions, cette deuxième hypothèse implique que le matériau est isotrope.

Une valeur élevée de E $(E\uparrow)$ signifie que le matériau est tenace et rigide ; contrairement, une valeur minimisée $(E\downarrow)$traduit qu'il est souple et mou.

Dans ce stade, la déformation est purement élastique et réversible, observée pour des très faibles niveaux de charges. Quand les forces sont appliquées sur le corps, celui-ci change sa forme, mais retrouve sa forme initiale quand les forces extérieures sont retirées ; la déformation diminue immédiatement jusqu'à s'annuler, elle est donc totalement réversible. La courbe fait apparaître une certaine non linéarité juste avant le point A par suite des effets viscoélastiques [PETERLIN, 1971]. Le terme viscoélastique est une combinaison entre un comportement élastique et un comportement visqueux. La déformation augmente sous l'effet d'une charge jusqu'à atteindre une asymptote ; elle diminue à partir de la suppression de la charge d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement et finit par s'annuler complètement ; elle est donc réversible. Suivant l'axe Y (axe de contrainte), le point d'intersection entre les déformations élastique et viscoélastique est appelé contrainte à la limite élastique $\sigma_{élast}(MPa)$. La déformation élastique est due à la phase amorphe du polymère semi cristallin, du fait que le module de cette phase est beaucoup plus faible que celui de phase cristalline [KAUSCH, 1999]. Au point A, la contrainte équivalente est la résistance à la traction $\sigma_{max}(MPa)$ qui a un rôle important, puisqu'elle détermine la contrainte qu'il ne faut pas dépasser pour ne pas induire des déformations permanentes.

<u>Entre A et B :</u> Le point A représente aussi le début de la striction, la déformation devient hétérogène et irréversible. L'état d'origine n'est pas retrouvé après la suppression de la charge. C'est le début du domaine plastique, qui intervient de façon macroscopique pour les semi-cristallins durant des tests de traction uniaxiale.

La contrainte nominale chute : ce n'est qu'un effet géométrique car on ne tient pas compte de la diminution de la section de l'éprouvette. On constate un rétrécissement au niveau du diamètre de l'échantillon à un niveau bien précis (généralement au centre). Ce type de déformation est dû aux défauts au niveau de l'éprouvette ([ZHURKOV, 1975], [FU, 2003]) : des défauts structuraux tels que des dislocations, des structures en bloc, les frontières intercristallines dans le cristal, des structures globulaires ou fibrillaires ou des couches amorphes dans les polymères peuvent tous conduire à une distribution non uniforme de la contrainte.

Entre les points B et C : l'éprouvette s'amincit sans rupture après initiation puis aggravation de la striction. Cette instabilité plastique se stabilise puis se propage jusqu'à occuper toute la longueur. L'écoulement de matière se produit aux deux extrémités de la zone de striction, jusqu'au taux naturel de déformation. Contrairement pour un métal, l'amincissement local s'accentue de plus en plus jusqu'à conduire à la rupture de l'échantillon.

Au delà du point C : la déformation redevient homogène grâce à un durcissement structural lié à l'orientation des chaînes macromoléculaires dans le sens de l'étirage et l'augmentation de la fraction fibrillaire du matériau [PETERLIN, 1971].

En réalité, la courbe nominale n'a pas de sens physique puisque la section de l'éprouvette varie en fonction du temps d'essai et s'éloigne de sa valeur initiale. Pour une déformation homogène, il existe deux relations entre les contraintes et les déformations vraies et nominales :

$$\sigma_v (MPa) = \sigma_n (1+\varepsilon_n) \qquad (II.4)$$

$$\varepsilon_v = \ln(1+\varepsilon_n) \qquad (II.5)$$

σ_v :Contrainte vraie de traction (MPa).

ε_v : Déformation vraie lors de la traction.

Bien quelle a été longtemps acceptée dans la littérature, l'homogénéité de la déformation na pas pu expliquer des phénomènes expérimentaux tel que : blanchiment des éprouvettes après la limite élastique, observation de craquelures et cavitations [Kramer, 1983].

D'autres définitions opérationnelles pour le dépouillement d'un essai de traction, voire d'autres techniques expérimentales se trouvent dans la littérature. Selon les travaux de certains auteurs ([G'SELL, 2002], [G'SELL, 2005], [ADDIEGO, 2006] et [ADDIEGO - 2006]) ; la déformation est considérable au milieu de l'éprouvette (la zone de l'apparition de striction) (figure II.05). Ils ont intéressé à étudier la traction au centre de cette zone et ont pris une fine tranche de matière, en l'appelant volume élémentaire représentatif (V.E.R) ; ou la contrainte et la déformation sont sensiblement uniformes.

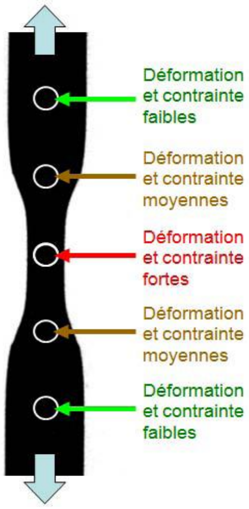


Figure II.05 : représentation schématique des valeurs de déformations et contraintes aux différentes zones de l'éprouvette [G'SELL, 2005]

Le système vidéo de traction de G'sell et al (2002) (figure II.06) est parmi les solutions les plus développées. Ces auteurs ont déterminé la déformation vraie et la contrainte vraie dans le V.E.R, en mesurant la section vraie de l'éprouvette ainsi que la variation de son volume pendant le déroulement de l'essai.

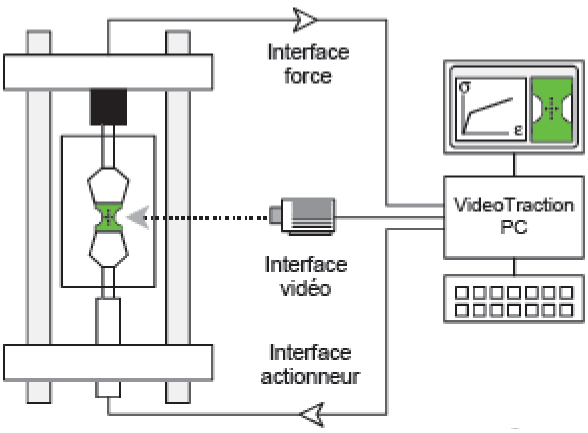


Figure II.06 : système vidéo de traction G'sell et al (2002)

Cette méthode consiste à mettre des taches de repère dans la zone de V.E.R (figure II.07) et grâce à une caméra de vidéo, il est possible de voir le déplacement de ces taches au cours de l'expérience.

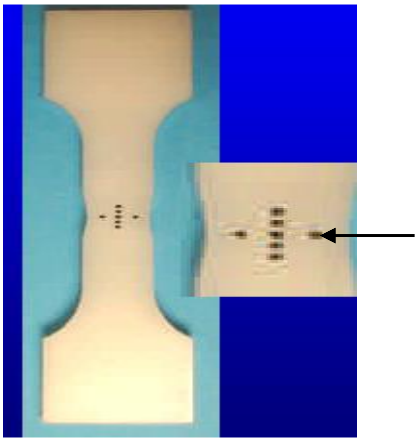


Figure II.07. Taches de repère dans la zone de striction d'une éprouvette d'essai

Si on note l la longueur courante de V.E.R et $S(t)$ sa section à l'instant t, on écrit la contrainte vraie σ_v selon la définition de Cauchy :

$$\sigma_v(t) = \frac{F}{S(t)} \quad \text{.................}(II.06)$$

Et la déformation vraie selon la définition de Hencky :

$$\varepsilon_v = \ln(\frac{l}{l_0}) \quad \text{..........................}(II.07)$$

D'après leurs résultats, le volume ne reste pas constant pendant la déformation (figure II.08 (b)) et dans le stade plastique, il y a une compétition entre un effet de compaction, dû à l'orientation des chaînes amorphes au cours de l'étirage et un phénomène de dilatation qui s'explique par la diminution du taux de cristallinité et par la formation, la croissance et la coalescence de craquelures au sein et entre les sphérolites [G'sell-2002], [Addiégo, 2006], [Addiégo - 2006].

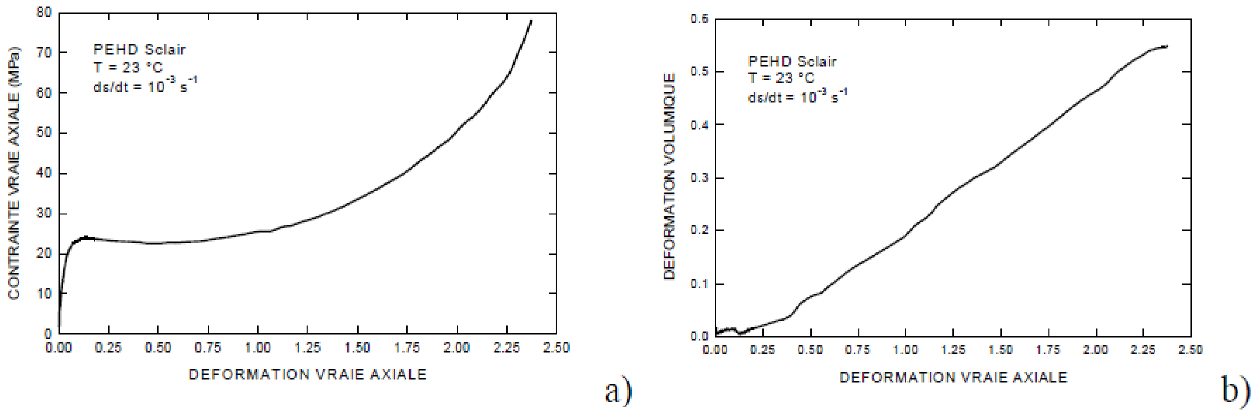


Figure II.08 [G'SELL, 2002] :
(a) courbe vraie (contrainte – déformation) du PEHD à 23°C
(b) courbe déformation volumique du PEHD à 23°C

La figure II.09 représente différents comportements mécaniques des polymères amorphes et semi cristallins obtenus par la méthode du système vidéo de traction à une température de 25°C pour une vitesse de déformation 10^{-3} s^{-1} :

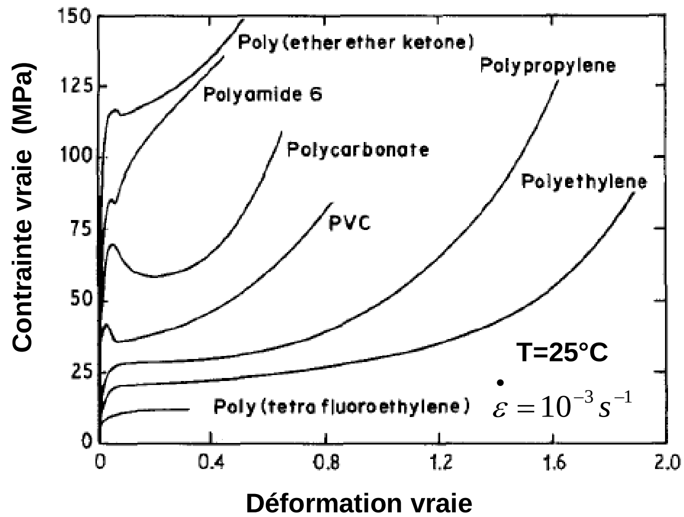


Figure II.09 : courbes vraies (contrainte – déformation) pour différents polymères à une température constante 25°C et vitesse de déformation fixée à 10^{-3} s^{-1}

On constate que le crochet de traction n'est pas un phénomène général. Il n'apparait en effet que dans le cas des polymères contenant une phase amorphe vitreuse (PVC, PC, PA6, PEEK). En revanche, les polymères contenant une phase amorphe caoutchoutique (PE, PP, PTFE) ne présente aucune chute de la contrainte vraie après la limite élastique. L'absence du crochet de traction est due simplement au fait que la réduction de la section est plus rapide que l'augmentation de la contrainte vraie du matériau qui se déforme dans la zone correspondante. La figure II.10

montre deux courbes vraie et nominale pour un même polymère de type semi cristallin, ou sa phase amphore est à l'état caoutchoutique :

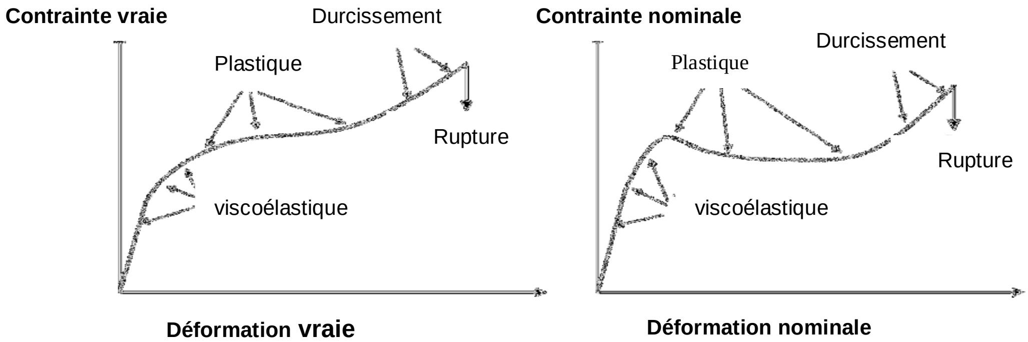


Figure II.10 : courbes schématiques vraie et nominale pour un même polymère semi cristallin [FERHOUM, 2012]

Bien que les essais mécaniques se pratiquent à l'échelle macroscopique, en variant les conditions opératoires, il est possible d'avoir accès à davantage d'informations concernant les natures et les cinétiques des divers mécanismes microstructuraux responsables de la transformation graduelle macroscopique du matériau au cours de la sollicitation appliquée [BLAISE, 2011]. Ceci à l'aide de différentes techniques, tels que : diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS), la microscopie optique en lumière polarisée (POM), la microscopie électronique à transmission (TEM), la microscopie de force atomique (AFM) [AMALOU, 2006] et l'analyse calorimétrique à balayage (DSC).

II.3.2 Déformation d'une vue microscopique :

Un polymère semi cristallin doit être au point de vue microscopique et mécanique, vu comme un matériau complexe [LAFARGE, 2004] ; puisque chacun des trois niveaux de microstructure : la phase amorphe, cristalline et les sphérolites joue un rôle sur la déformation.

a) phase amorphe :

Comme nous l'avons cité auparavant (chapitre I) ; entre les températures de transition vitreuse T_g et de fusion T_f, la phase amorphe des polymères semi cristallins a un comportement caoutchoutique ; et qu'il y a deux types de phase amorphe : à de faibles taux de cristallinité, on rencontre une phase amorphe indépendante libre, tandis qu'à des taux de cristallinité élevés la phase amorphe est confinée entre les cristallites (ou lamelles cristallines), il s'agit de la phase amorphe

interlamellaire. La capacité de la phase amorphe à se déformer s'épuise rapidement lors d'une sollicitation et son rôle semble limité au transfert des contraintes entres les cristallites [CHAUDEMANCHE, 2013]. La phase amorphe interlamellaire peut se déformer essentiellement par glissement et séparation interlamellaire (figure II.11) :

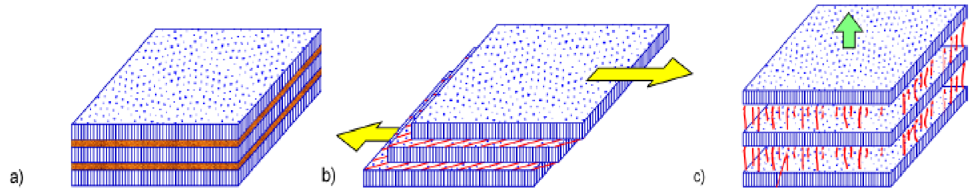


Figure II.11 : Mécanismes de déformation interlamellaire [G'SELL, 1994]:
a) état non déformé
b) glissement interlamellaire
c) séparation interlamellaire

La déformation de glissement interlamellaire résulte d'un cisaillement entre deux lamelles cristallines sous l'effet d'une contrainte appliquée (figure II.11 b)) ([PETERLIN, 1969], [BALTA – CALLEJA, 1970], [KAUFMAN, 1973], [BUTLER, 1995], [HAUDIN, 1995], [COULON, 1998]). Il en résulte une orientation importante des lamelles dans la direction de la sollicitation mécanique.

Le second mode de déformation de cette phase amorphe est la séparation interlamellaire (figure II.11 c). Elle se traduit par une variation de la distance entre deux lamelles cristallines lorsqu'une contrainte est appliquée perpendiculairement aux lamelles ([BALTA – CALLEJA, 1970] ; [PETERMANN, 1978], [HAUDIN, 1995]). La phase amorphe présente entre deux lamelles se désenchevêtre et occupe un plus grand espace. Cette dilatation de la phase amorphe peut permettre l'apparition de microcavités ([BALTA – CALLEJA, 1970];[PETERLIN, 1970], [KELLER, 1971], [FRIEDRICH, 1983], [CASTAGNET, 2000]; [TIJISSEN, 2000]).

b) phase cristalline :

La région cristalline de polymères semi cristallins est caractérisée par leurs grandes résistances. Lors de la déformation plastique ces dernières vont intervenir ultérieurement. Un cristal polymère peut se déformer (comme un cristal métallique) en faisant intervenir des mécanismes cristallographiques tels que le glissement, le maclage (rotation du réseau cristallin par rapport à l'axe des chaînes) ou la transformation martensitique ([PETERLIN, 1971], [HAUDIN, 1995], [PAWLAK, 2007], [FERHOUM, 2012]). La transformation martensitique du polyéthylène correspond à la transformation de la structure orthorhombique à la structure monoclinique, se

produisant à la limite d'élasticité et coïncidant avec la formation de microvides ([DAHOUN, 1992], [LI, 2001]). Le glissement, qui est le mécanisme microscopique de la déformation plastique le plus fréquent pour le PEHD se produit naturellement lorsque la cission dans le plan de glissement atteint une valeur critique régie par les liaisons de Van der Waals entre les chaînes moléculaires [G'SELL, 1994]. De plus, compte tenu des types de liaisons entre atomes (covalentes le long de la chaîne et de Van der Waals entre les chaînes macromolécules), qui limitent les possibilités de glissement, on peut considérer que seuls sont potentiellement actifs les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe de la chaîne ([PETERMANN, 1978], [HAUDIN, 1995] et [CASTAGNET, 2000]). On distingue alors deux types de glissement : un glissement dans la direction des chaînes (chain slip) et l'autre perpendiculaire aux chaînes (transvers slip) (figure II.12)

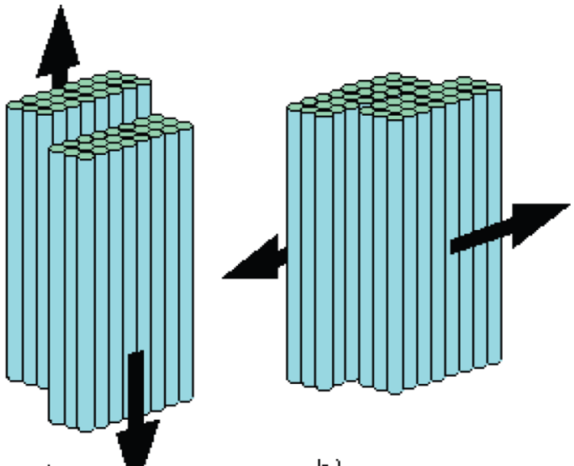


Figure II.12 : Processus de glissements [G'SELL, 1994]:
a) parallèle aux chaînes des lamelles cristallines
b) perpendiculaire aux chaînes des lamelles

c) Sphérolites :

La déformation de la sphérolite doit prendre en compte l'anisotropie des lamelles par rapport à la direction de sollicitation. La contrainte mécanique macroscopique s'applique de façon différente à l'échelle des lamelles en fonction de la région du sphérolite ([ABOULFARAJ, 1995], [HAUDIN, 1995], [HALARY, 2008]) (figure II.13) :

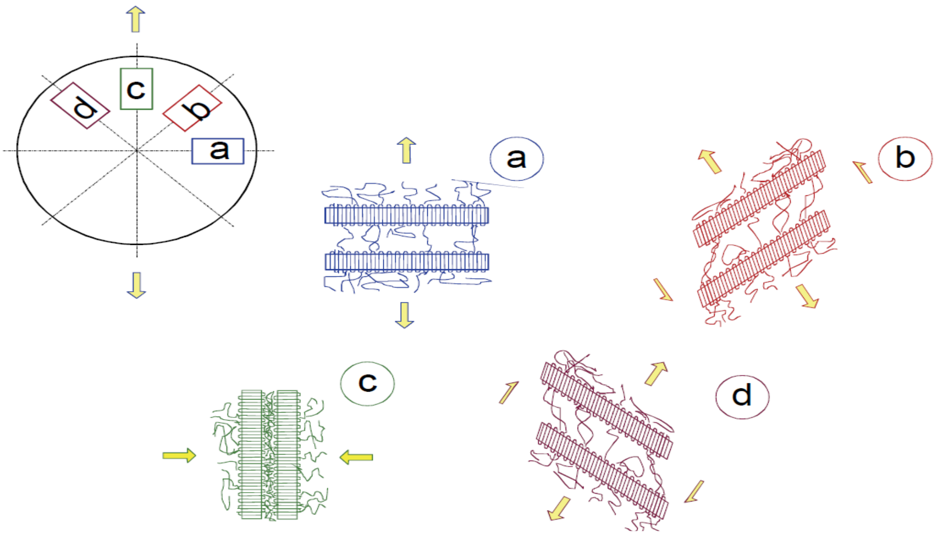


Figure II.13 : Mécanismes de déformation dans un sphérolite
sollicité en traction uniaxiale [ABOULFARAJ, 1995]

On doit distinguer trois régions : une région équatoriale (figure II.13 a)), une région diagonale (figures II.13 b) et d)) et une région polaire (figure II.13 c)).

La déformation d'un sphérolite s'initie dans sa région équatoriale débute par séparation interlamellaire de la phase amorphe (figure II.13 a)). Une fois les chaînes amorphes étirées dans le sens de la traction, la contrainte est transmisse aux cristallites, qui conduit au mécanisme de rupture par flexion des lamelles cristallines décrit précédemment (figure II.12 b)).

Dans la région diagonale (figures II.13 b) et d)), les lamelles cristallines sont orientées à 45° par rapport à l'axe de traction, ce qui leurs confèrent une contrainte locale de cisaillement. La phase amorphe se déforme par glissement interlamellaire de manière à orienter ses chaines macromoléculaires dans la direction de la sollicitation mécanique, entraînant la fragmentation des cristaux.

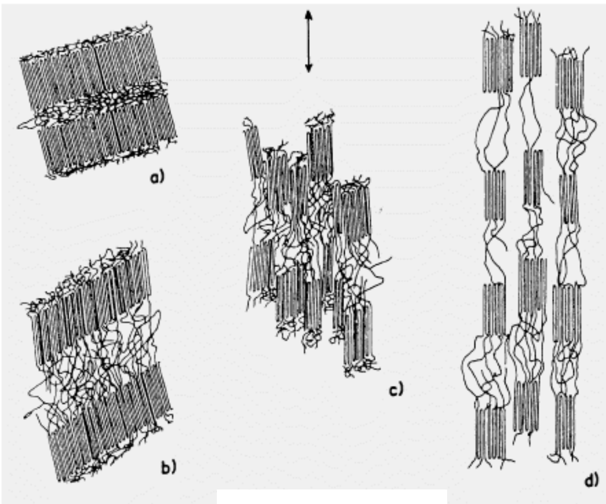
Dans les régions polaires (figure II.13 c)), les chaînes macromoléculaires de la phase cristallines sont initialement orientées perpendiculairement à l'axe de sollicitation. Les cristallites subissent une compression latérale, provoquant leur fragmentation, après quoi les lamelles fragmentées s'orientent dans la direction de traction.

d) Fragmentation des lamelles cristallines :

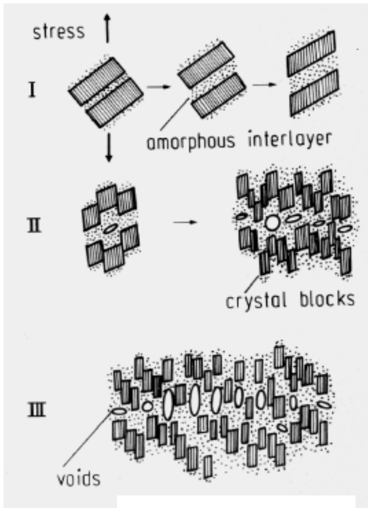
Lors d'un effort de traction, les lamelles cristallines et les zones amorphes sont soumises à des déformations en traction, en cisaillement, en flexion ou en

compression selon leur orientation au sein du sphérolite ([BALTA – CALLEJA, 1970];[PETERLIN, 1970], [PETERLIN, 1971], [SCHULTZ, 1974], [FRIEDRICH, 1983], [NITTA, 1999], [NITTA, 2000]). Les mécanismes de déformation de la phase amorphe et de la phase cristalline interagissent pendant la destruction de la morphologie semi-cristalline.

Selon [SCHULTZ, 1974], [HAUDIN, 1982] [FRIEDRICH, 1983] et [ADDIEGO, 2006], le mécanisme de cisaillement de l'empilement de lamelles cristallines et de phase amorphe intervient à la suite de la séparation et du glissement interlamellaire (figure II.14) :



[SCHULTZ, 1974]



[FRIEDRICH, 1983]

Figure II.14 : Modèles décrivant les étapes successives de déformations des polymères semi-cristallins
[SCHULTZ, 1974] : sans cavitations
[FRIEDRICH, 1983] : avec cavitations

L'action d'un cisaillement sur la structure "sandwich" lamelles/couches amorphes conduit à une destruction de l'ordre cristallin par fragmentation de la phase cristalline (figure II.14). Ce mécanisme de cisaillement est précédé par la séparation et le glissement interlamellaire (figure II.14 b) et figure II.14 I) donnant lieu à la formation de microvides entre les lamelles. Lorsque les chaînes amorphes sont totalement étirées, le cisaillement intervient au niveau des cristallites, privilégiant les systèmes de glissement parallèles aux chaînes. On obtient ainsi une orientation des chaînes cristallines vers la direction de traction. Parallèlement, les phénomènes de cavitation s'amplifient au cours de la transformation où la densité et la taille des microcavités augmentent (figure II.14 II). Sous l'effet combiné de la séparation interlamellaire et du glissement intra cristallin, la déformation conduit à une fragmentation de la structure

(figure II.14 c) et (figure II.14 II), suivie d'un dépliement de certains segments de chaînes appartenant aux lamelles. Il en résulte une structure microfibrillaire contenant des cavités orientées parallèlement à l'axe de sollicitation (figures II.14 d et II.14 III). D'après Fond et G'Sell (2001), ce mécanisme de destruction des cristallites par traction et cisaillement est amplifié par un effet de compression latéral des lamelles.

Nitta et Takayanagi (1999, 2000) ont proposé un autre modèle de fragmentation des lamelles, dans le cas où celles-ci ont une orientation qui ne favorise pas les glissements cristallographique. Une fois la phase amorphe interlamellaire étirée (figure II. 15 a)), les molécules liens transmettent les contraintes aux cristallites. Une force de flexion s'applique alors sur les cristallites (figure II. 15 b)), qui finissent par se fissurer (figure II. 15 c)) et donnent naissance à des blocs cristallins.

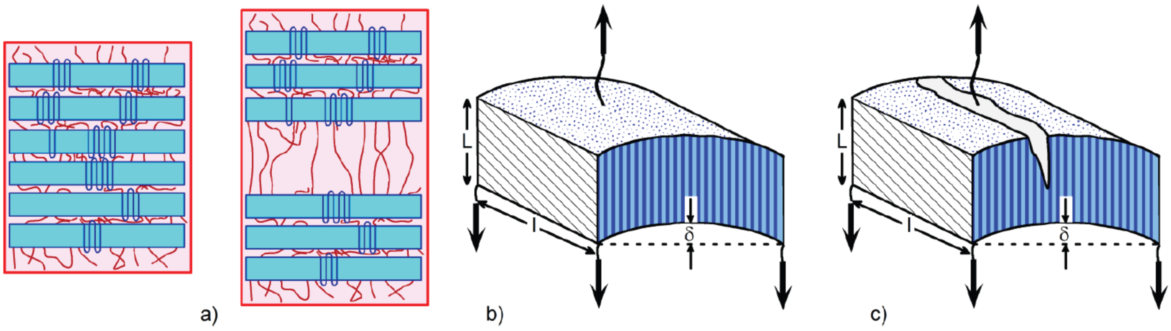


Figure II.15 : Modèle de déformation des polymères semi-cristallins [NITTA, 2000]:
a) séparation interlamellaire, b) déformation des lamelles en flexion et
c) rupture des lamelles.

II.3.3 Mécanisme d'endommagement par cavitation :

Deux types de cavitation peuvent intervenir dans les polymères, le premier type correspond à des cavités formées au moment de la cristallisation. En effet, comme la germination de sphérolites et leur croissance radiale se font généralement simultanément en de multiples endroits, le volume cristallisé ne peut en aucun cas être totalement dense [LAFARGE, 2004]. Des cavités se forment ainsi aux derniers endroits non transformés, c'est à dire aux nœuds entre sphérolites.

Le second type de cavités peut se former en cours de sollicitation. D'après les travaux de Fond et G'Sell [FOND, 2002], le comportement d'un polymère semi-cristallin devrait être caractérisé à l'échelle du sphérolite et également à l'échelle de la lamelle. La phase amorphe libre d'un semi cristallin a un comportement

caoutchoutique, la phase amorphe liée a quant à elle plutôt un comportement d'amorphe vitreux. Compte tenu du confinement physique des phases amorphes, une traction normale aux lamelles cristallines ne va pas engendrer un écoulement des chaînes, mais au contraire l'apparition d'une contrainte hydrostatique qui va conduire à un processus de cavitation. Le cisaillement plastique des lamelles cristallines va accompagner la cavitation, entraînant un endommagement progressif du matériau (figure II.16)

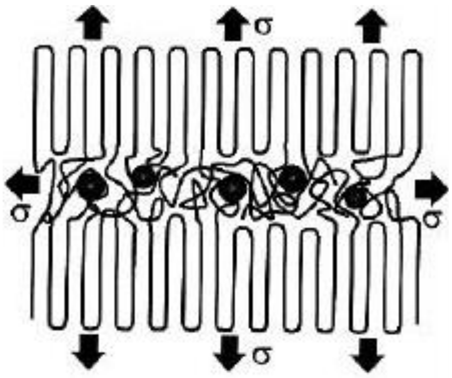


Figure II.16 : Formation de cavités dans la phase intercristalline
[FOND, 2002]

Il est intéressant de citer les deux hypothèses de déformations locales évoquées par Fond et G'Sell, qui permettraient d'expliquer le seuil d'écoulement des polymères semi-cristallins. Leur première hypothèse se base sur un mécanisme de plans de glissement des cristallites, identiques aux métaux. Les bandes de cisaillement formées engendreraient la fragmentation de l'ordre cristallin. L'incompatibilité de déformation entre les phases cristallines et amorphes serait à l'origine du changement de volume par la diminution de la densité de phase amorphe et la création de porosités. La seconde hypothèse se base sur des « mécanismes de flexion coopérative de paquets de lamelles ». Les molécules liens concentreraient les forces exercées sur les lamelles. La non-linéarité du comportement serait ainsi expliquée par la géométrie microstructurale.

Selon Castagnet [Castagnet, 1998], le blanchiment des éprouvettes en cours de traction est dû à une cavitation importante. A titre d'exemple sur la figure suivante (figure II.17) est symbolisé l'endommagement dans un sphérolite, endommagement ici localisé dans la phase amorphe dite libre.

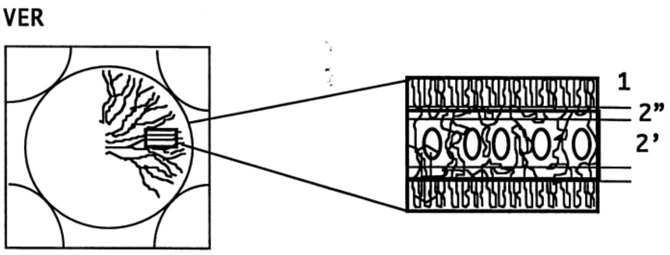


Figure II.17 : Cavitation localisée dans la phase amorphe d'une lamelle cristalline [Castagnet, 1998]
1 : Phase cristalline, 2' : Phase amorphe libre,
2'' : Phase amorphe confinée

II. 4 Différents lois de comportements mécaniques :

La rhéologie des polymères solides ductiles correspond à un comportement complexe élasto-visco-plastique. Dans la littérature de nombreuses approches ont été proposées pour représenter un tel comportement :

- **Approche microscopique ([MOLINARI, 1995], [RITCHIE, 2000], [ADDIEGO- 2006]) :**

  Suppose que le comportement macroscopique est le résultat d'une intégration des variables microscopiques à l'échelle de volume de la mécanique.

- **Approche thermodynamique [ARIEBY, 2007] :**

  Introduit un milieu continu homogénéisé équivalent au milieu réel et qui représente les phénomènes physiques microscopiques par des variables internes macroscopiques.

- **Approche différentielles [VEST, 1982]:**

  S'appuyant sur l'analogie entre le comportement des milieux viscoélastiques et celui des modèles composés de diverses combinaisons de ressorts et d'amortisseurs montés en série ou en parallèle.

- **Approche macroscopique ([LUCERO, 1986], [G'SELL, 1988], [ADDIEGO, 2006]:**

  Repose sur un principe de séparation des variables : K_P , F et G ; d'où :

  K_P : Facteur d'échelle.

  F : terme caractérise la sensibilité de la contrainte vis-à-vis de la déformation ε_{33}.

  G : terme caractérise la sensibilité de la contrainte vis-à-vis de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_{33}$.

Les lois de comportement mécanique pour une approche macroscopique peuvent être divisées en deux grandes catégories :

- Loi multiplicative du type :

$$\sigma(\varepsilon_{33}, \dot{\varepsilon}_{33}) = K_P.F(\varepsilon_{33}).G(\dot{\varepsilon}_{33}) \tag{II.08}$$

- Loi additive du type :

$$\sigma(\varepsilon_{33}, \dot{\varepsilon}_{33}) = F(\varepsilon_{33}) + G(\dot{\varepsilon}_{33}) \tag{II.09}$$

caoutchoutique, la phase amorphe liée a quant à elle plutôt un comportement d'amorphe vitreux. Compte tenu du confinement physique des phases amorphes, une traction normale aux lamelles cristallines ne va pas engendrer un écoulement des chaînes, mais au contraire l'apparition d'une contrainte hydrostatique qui va conduire à un processus de cavitation. Le cisaillement plastique des lamelles cristallines va accompagner la cavitation, entraînant un endommagement progressif du matériau (figure II.16)

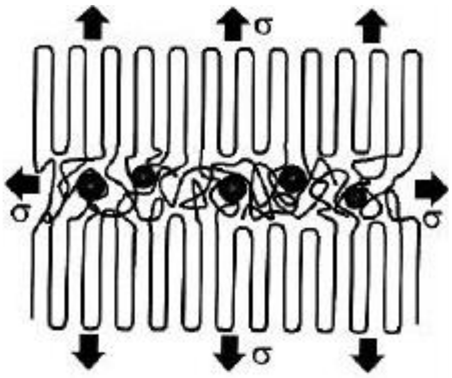


Figure II.16 : Formation de cavités dans la phase intercristalline
[FOND, 2002]

Il est intéressant de citer les deux hypothèses de déformations locales évoquées par Fond et G'Sell, qui permettraient d'expliquer le seuil d'écoulement des polymères semi-cristallins. Leur première hypothèse se base sur un mécanisme de plans de glissement des cristallites, identiques aux métaux. Les bandes de cisaillement formées engendreraient la fragmentation de l'ordre cristallin. L'incompatibilité de déformation entre les phases cristallines et amorphes serait à l'origine du changement de volume par la diminution de la densité de phase amorphe et la création de porosités. La seconde hypothèse se base sur des « mécanismes de flexion coopérative de paquets de lamelles ». Les molécules liens concentreraient les forces exercées sur les lamelles. La non-linéarité du comportement serait ainsi expliquée par la géométrie microstructurale.

Selon Castagnet [Castagnet, 1998], le blanchiment des éprouvettes en cours de traction est dû à une cavitation importante. A titre d'exemple sur la figure suivante (figure II.17) est symbolisé l'endommagement dans un sphérolite, endommagement ici localisé dans la phase amorphe dite libre.

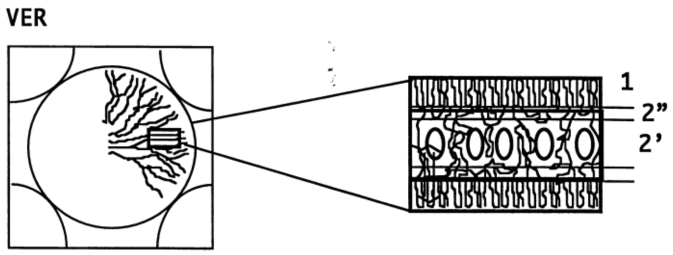


Figure II.17 : Cavitation localisée dans la phase amorphe d'une lamelle cristalline [Castagnet, 1998]
1 : Phase cristalline, 2' : Phase amorphe libre,
2'' : Phase amorphe confinée

II. 4 Différents lois de comportements mécaniques :

La rhéologie des polymères solides ductiles correspond à un comportement complexe élasto-visco-plastique. Dans la littérature de nombreuses approches ont été proposées pour représenter un tel comportement :

- **Approche microscopique ([MOLINARI, 1995], [RITCHIE, 2000], [ADDIEGO- 2006]) :**

  Suppose que le comportement macroscopique est le résultat d'une intégration des variables microscopiques à l'échelle de volume de la mécanique.

- **Approche thermodynamique [ARIEBY, 2007] :**

  Introduit un milieu continu homogénéisé équivalent au milieu réel et qui représente les phénomènes physiques microscopiques par des variables internes macroscopiques.

- **Approche différentielles [VEST, 1982]:**

  S'appuyant sur l'analogie entre le comportement des milieux viscoélastiques et celui des modèles composés de diverses combinaisons de ressorts et d'amortisseurs montés en série ou en parallèle.

- **Approche macroscopique ([LUCERO, 1986], [G'SELL, 1988], [ADDIEGO, 2006]:**

  Repose sur un principe de séparation des variables : K_P , F et G ; d'où :

  K_P : Facteur d'échelle.

  F : terme caractérise la sensibilité de la contrainte vis-à-vis de la déformation ε_{33}.

  G : terme caractérise la sensibilité de la contrainte vis-à-vis de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_{33}$.

Les lois de comportement mécanique pour une approche macroscopique peuvent être divisées en deux grandes catégories :

- Loi multiplicative du type :

$$\sigma(\varepsilon_{33}, \dot{\varepsilon}_{33}) = K_P . F(\varepsilon_{33}) . G(\dot{\varepsilon}_{33}) \qquad \text{(II.08)}$$

- Loi additive du type :

$$\sigma(\varepsilon_{33}, \dot{\varepsilon}_{33}) = F(\varepsilon_{33}) + G(\dot{\varepsilon}_{33}) \qquad \text{(II.09)}$$

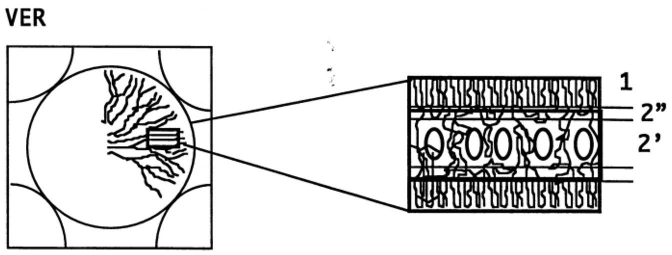


Figure II.17 : Cavitation localisée dans la phase amorphe d'une lamelle cristalline [Castagnet, 1998]
1 : Phase cristalline, 2' : Phase amorphe libre,
2'' : Phase amorphe confinée

II. 4 Différents lois de comportements mécaniques :

La rhéologie des polymères solides ductiles correspond à un comportement complexe élasto-visco-plastique. Dans la littérature de nombreuses approches ont été proposées pour représenter un tel comportement :

- **Approche microscopique ([MOLINARI, 1995], [RITCHIE, 2000], [ADDIEGO- 2006]) :**

  Suppose que le comportement macroscopique est le résultat d'une intégration des variables microscopiques à l'échelle de volume de la mécanique.

- **Approche thermodynamique [ARIEBY, 2007] :**

  Introduit un milieu continu homogénéisé équivalent au milieu réel et qui représente les phénomènes physiques microscopiques par des variables internes macroscopiques.

- **Approche différentielles [VEST, 1982]:**

  S'appuyant sur l'analogie entre le comportement des milieux viscoélastiques et celui des modèles composés de diverses combinaisons de ressorts et d'amortisseurs montés en série ou en parallèle.

- **Approche macroscopique ([LUCERO, 1986], [G'SELL, 1988], [ADDIEGO, 2006]:**

  Repose sur un principe de séparation des variables : K_P , F et G ; d'où :

  K_P : Facteur d'échelle.

  F : terme caractérise la sensibilité de la contrainte vis-à-vis de la déformation ε_{33}.

  G : terme caractérise la sensibilité de la contrainte vis-à-vis de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_{33}$.

Les lois de comportement mécanique pour une approche macroscopique peuvent être divisées en deux grandes catégories :

- Loi multiplicative du type :

$$\sigma(\varepsilon_{33},\dot{\varepsilon}_{33}) = K_P.F(\varepsilon_{33}).G(\dot{\varepsilon}_{33}) \qquad \text{(II.08)}$$

- Loi additive du type :

$$\sigma(\varepsilon_{33},\dot{\varepsilon}_{33}) = F(\varepsilon_{33}) + G(\dot{\varepsilon}_{33}) \qquad \text{(II.09)}$$

Les différentes techniques exploitées dans cette partie expérimentale sont : machine de traction, appareils de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La machine est liée à un ordinateur, les différentes étapes pour réaliser un essai de traction sont :

1. introduire les données relatives de l'éprouvette à tester dont : la surface initiale S_0, longueur initiale l_0, sa forme (haltère dans notre étude).
2. Placer l'éprouvette dans le four de la machine d'essai.
3. Introduire les conditions de l'expérience (la vitesse d'étirage $v(mm/mn)$ et la température d'essai $T(°C)$).
4. Démarrer la machine et la courbe s'affiche progressivement sur l'écran.

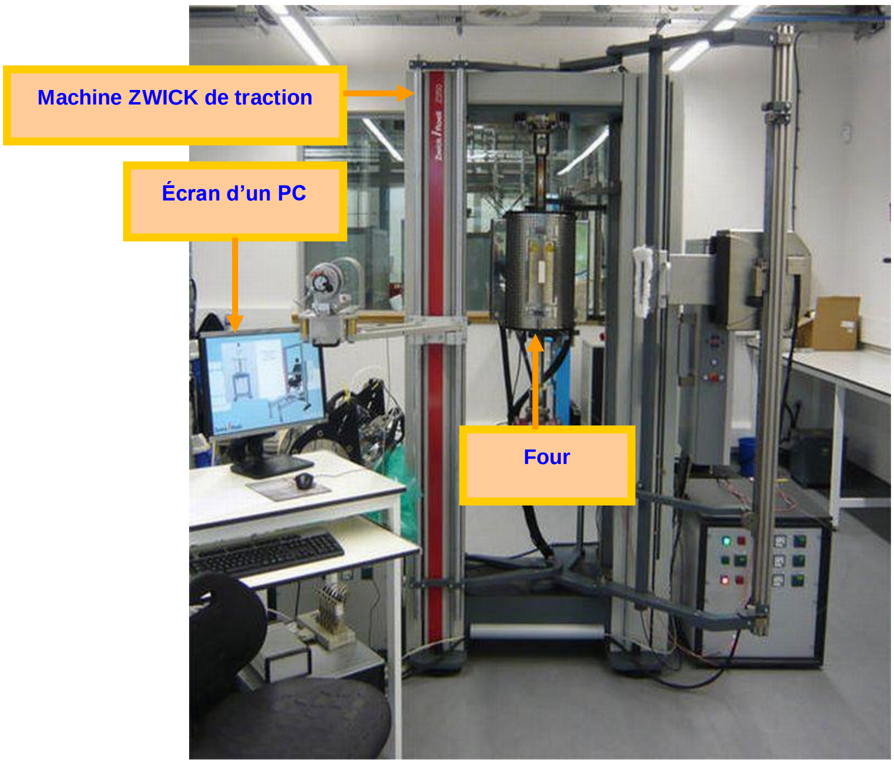


Figure III.03 : machine de traction ZWICK.

À la fin d'essai, on obtient une courbe nominale de traction [force – allongement $(F-\Delta l)$, contrainte – déformation $(\sigma-\varepsilon)$, …suivant notre choix], plusieurs données de paramètres mécaniques (module d'Young $E(MPa)$, résistance à la limite élastique $\sigma_{élast}(MPa)$, résistance à la traction $\sigma_{\max}(MPa)$, résistance à la rupture $\sigma_{rupt}(MPa)$, niveau de la déformation à la rupture ε_{rupt} …), les coordonnées

de différents points de la courbe expérimentale à l'aide de logiciel Excel ou de la souris de l'ordinateur.

Pour notre cas, les éprouvettes ont été mises à la traction uniaxiale sous une gamme de températures de 20 à 120°C et à différentes vitesses d'étirage de 50 à 800 mm/mn.

Afin de connaitre l'effet de vieillissement thermique sur la structure et la morphologie de notre matériau, nous avons utilisé des appareils de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC), qui vont être détaillés ci après. Malheureusement, ceci a été effectué seulement pour les échantillons qui ont été mis à une vitesse d'étirage de 50 mm/mn. Après la fin des essais, les éprouvettes concernées ont été laissé à labri et à une température ambiante pendant deux (02) mois (1464 heures).

III.2.2 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS):

La théorie de la diffraction des rayons X aux grands angles (Wide angle X-ray Diffraction en Anglais) sur un cristal modélise l'interaction rayonnement matière. On peut en avoir une approche simplifiée purement géométrique, avec un réseau de diffraction et la loi de Bragg (figure III.04) régie par l'équation géométrique :

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin 2\theta \qquad \text{(III.01)}$$

Ou :

$d_{(hkl)}$: La distance interréticulaire (distance entre 2 plans atomiques voisins parallèles plus ou moins denses appelés plans réticulaires). 2θ : L'angle de diffraction et λ : la longueur d'onde du rayonnement.

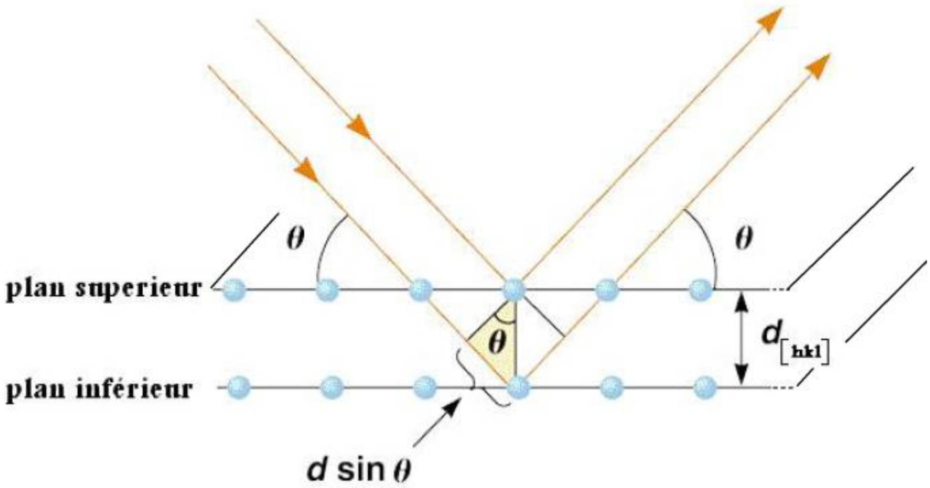


Figure III.04 : Dispositif simplifié des rayons X.

Ces derniers envoyés sur une matrice, sont diffractés par les cristaux de celle-ci, on localise ainsi les atomes et on peut déterminer l'organisation de la matière, notamment la taille et l'orientation des cristaux.

La technique d'analyse par diffraction des rayons X permet une mesure structurale de la matière, et de distinguer les états d'ordre et désordre de la matière dans les matériaux solides**.** Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 5 picomètres et 10 nanomètres. L'énergie des RX varie de quelques eV (électronvolt), à plusieurs dizaines de MeV (mégaélectronvolt). C'est un rayonnement ionisant utilisé dans de nombreuses applications et surtout la cristallographie, ces rayons X sont constitués de photons, ils sont produits par des transitions électroniques.

a) Taux de cristallinité de l'échantillon :

Le diagramme de diffraction des rayons X d'un polymère entièrement cristallin n'est constitué que de raies ; alors pour celui d'un échantillon entièrement amorphe ne comporte qu'une bosse. Dans les polymères semi cristallins, les deux types de diagramme sont superposés (figure III.05) :

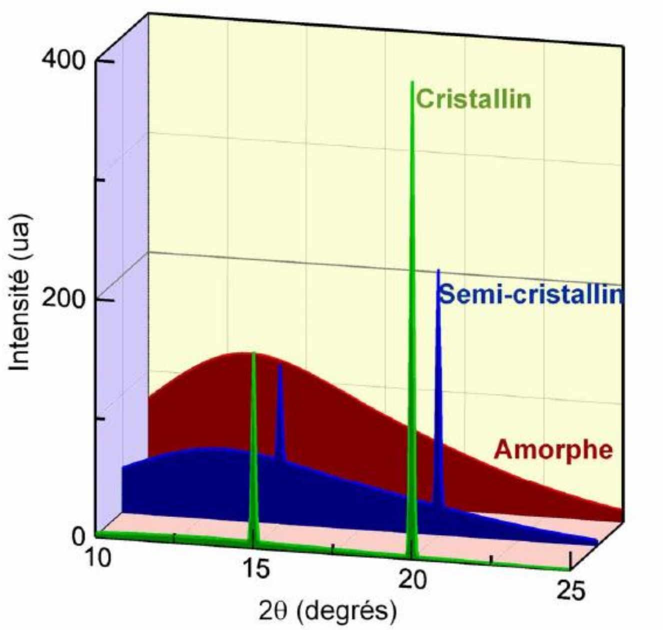


Figure III.05 : Diagrammes des rayons X pour différentes classes de matériaux

La bosse correspond à la phase amorphe, les raies à la phase cristalline (figure III.06) :

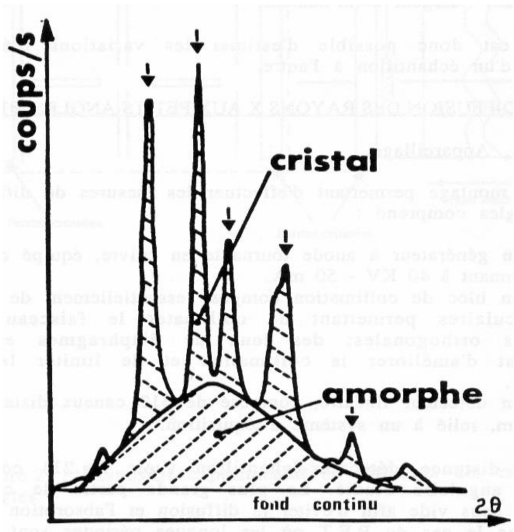


Figure III.06 : Diagramme de rayons X pour un polymère semi cristallin

Le taux de cristallinité χ_c est calculé par le rapport des surfaces des pics à la surface totale:

$$\chi_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \qquad \text{(III.02)}$$

Ou :

A_c :Aire correspondant à la phase cristalline.

A_a : Aire correspondant à la phase amorphe.

b) Épaisseur des lamelles:

L'application de la formule de Scherrer permet d'évaluer les dimensions moyennes des cristallites.

$$D_{hkl} = \frac{0,9.\lambda}{\delta(2\theta).\cos\theta} \quad \text{...} \quad (III.03)$$

Ou :

D_{hkl} :Dimension apparente des cristallites perpendiculairement au plan (hkl).

θ:Angle de Bragg, correspondant à la réflexion sur le plan (hkl).

$\delta(2\theta)$:Largeur à mi-hauteur du pic situé à l'angle θ.

λ: Longueur d'onde.

Nos essais sur l'appareil de RX aux grands angles, ont été réalisé au laboratoire de recherche sur la Physico - Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI) de l'université 20 Aout 1955 Skikda. L'appareil de RX est d'une marque INEL, piloté par logiciel Origin ; la longueur d'onde utilisée est de cuivre (λ_{Cu} =0,154 nm).

III.2.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC en anglais) régie par un chauffage électrique, est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés (transitions thermiques). Elle est basée sur le principe de compensation et permet de détecter les effets endothermique (puissance absorbée) et exothermique (puissance dégagée) qui se produisent lors de changements d'état d'un polymère ou d'une réaction chimique. Son principe de fonctionnement consiste à mesurer la variation de la différence de flux de chaleur échangé entre un échantillon à analyser et une référence en faisant varier la température du four. Elle consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle de l'échantillon de référence (figure III.07).

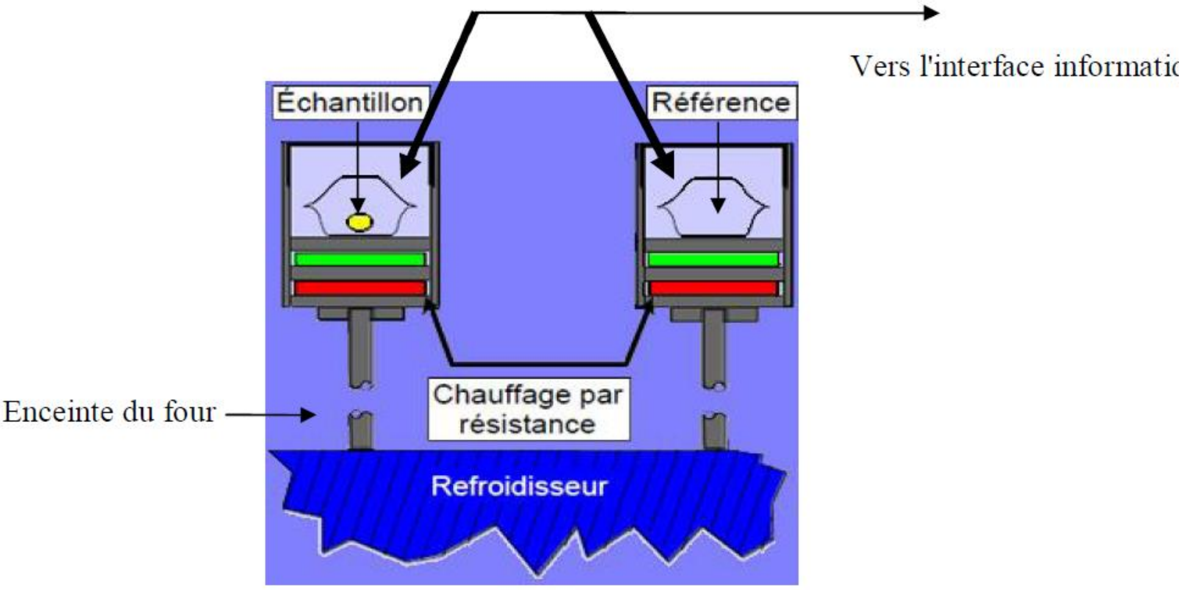


Figure III.07 : Schéma d'une calorimétrie différentielle
à balayage

La DSC est ainsi utilisée pour déterminer le taux de cristallinité des polymères ainsi que leurs températures de fusion, transition vitreuse, de cristallisation T_c aussi que la chaleur spécifique C_p (figure III.08). L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet de déterminer l'enthalpie de fusion ΔH_f . Elle est définie comme l'énergie nécessaire à la fusion, calculée par intégration du pic DSC en fonction du temps.

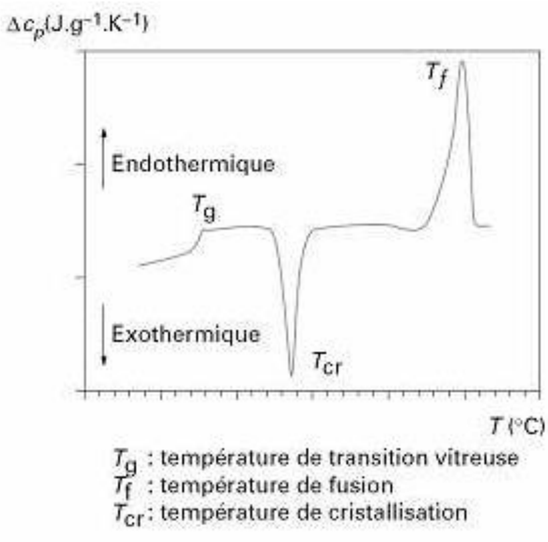


Figure III.08 : Courbe typique d'une mesure de DSC
avec les diverses grandeurs mesurables.

La fusion est une transition endothermique qui, au chauffage, fait passer un matériau d'un état solide cristallin ou amorphe à un état liquide. Le point de fusion est mal défini, en effet les cristallites (lamelles) de différentes dimensions ne fondent pas à la même température, d'où le pic de puissance est large. En calorimétrie, l'extremum du pic peut être pris comme référence pour fixer la température moyenne T_f de fusion du polymère (figure III.09).

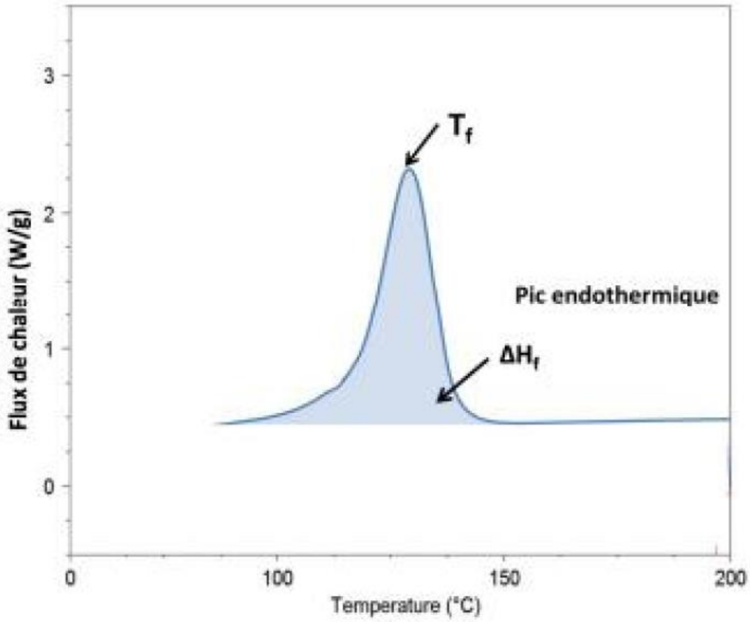


Figure III.09 : Exemple de déterminer la température de fusion T_f et l'enthalpie de fusion ΔH_f pour un polymère semi cristallin à partir d'une courbe de DSC

Selon la relation de Gibbs-Thomson, à chaque température de fusion T_{f_x} correspond une taille de lamelle I_{Cx}

$$T_{f_x} = T_f^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^0 . I_{C_x}} \right) \qquad \text{(III.04)}$$

Ou :

T_f^0 : Température de fusion du cristal de dimension infinie.

σ_e : L'énergie de surface du plan de repliement des chaînes.

$\Delta H_f^{\ 0}$: L'enthalpie de fusion de l'échantillon entièrement cristallisé.

D'après la littérature, pour le PEHD : $T_f^0 = 141,4°C$ et $\sigma_e = 0,07 J/m^2$ [WUNDERLICH, 1976]. $\Delta H^0{}_f$ est de 292 J/g [WUNDERLICH, 1976], [GHIJSELS, 1980] et de 293 J/g [YEH, 2000], [BLAINE, 2014].

Le taux de cristallinité χ_c est calculé à partir du rapport entre l'enthalpie de fusion de l'échantillon ΔH_f et celle du même matériau entièrement cristallisé :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad \text{...(III.05)}$$

Dans nos essais sur la DSC, la vitesse de chauffage était de 10°C/min.

Sachant que la déformation est considérable dans la zone d'apparition de striction (voir figure II. 05, p 68), nous avons coupé aux centres des éprouvettes qui ont été étiré à 50mm/mn, différents échantillons, mis ensuite dans les appareils de RX aux grands angles et au DSC. Les valeurs de leurs masses (en milligramme) $m(mg)$ sont données dans le tableau III. 02 :

Tableau III.02 : différentes valeurs massiques des échantillons du PEHD ont été mis dans les appareils de RX et au DSC
$v(mm/mn)$: vitesse d'étirage, $T(°C)$: Température

$v = 50mm/mn = Cte$			
T (°C)	**WAXS**	**DSC**	**référence**
20	6,0	7	R_{20}
40	6,2	10	R_{40}
60	6,3	18	R_{60}
80	5,3	13	R_{80}
100	7,9	11	R_{100}
120	5,0	13	R_{120}

Et Afin de mettre des références aux nos résultats expérimentaux, nous avons mis des masse d'un PEHD non étiré dans les appareilles de RX et de DSC (tableau III. 03)

Tableau III.03 : différentes valeurs massiques d'un PEHD non étiré

Valeurs massiques d'un PEHD non étiré $m_0\,(mg)$		
WAXS	**DSC**	**référence**
6,12	18	R_0

CHAPITRE IV :

Résultats et discussions

Ce chapitre présente les différents résultats obtenus de nos essais expérimentaux.

IV.1 Essais de traction:

Nous avons obtenu des différentes courbes nominales (contrainte – déformation) $(\sigma_n - \varepsilon_n)$ présentées ci après (du figure IV.01 au figure IV.06) :

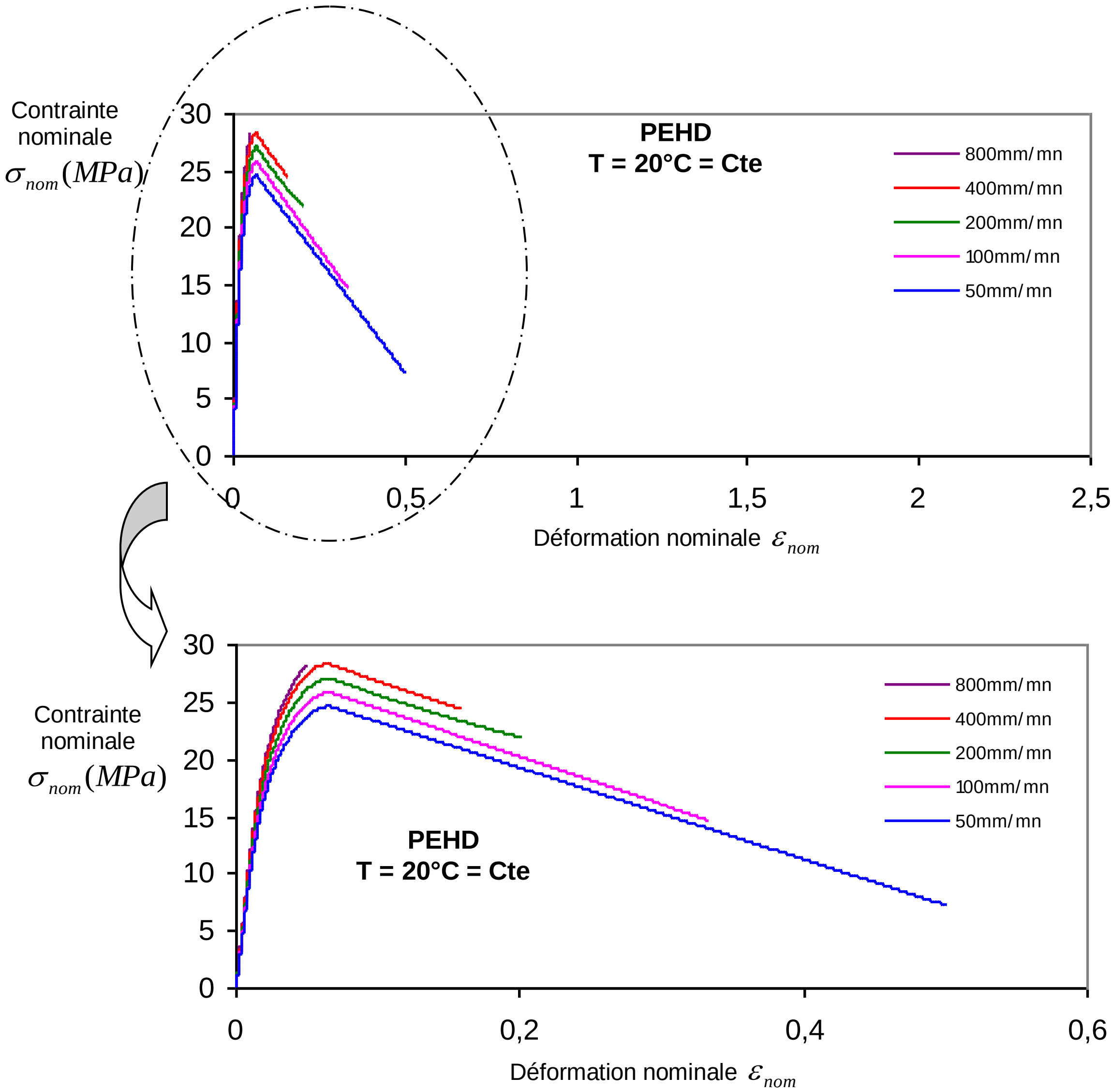


Figure IV.01 : Courbes nominales (contrainte – déformation) $(\sigma_n - \varepsilon_n)$ pour différentes vitesses d'étirage de 50 à 800mm/mn à 20°C.

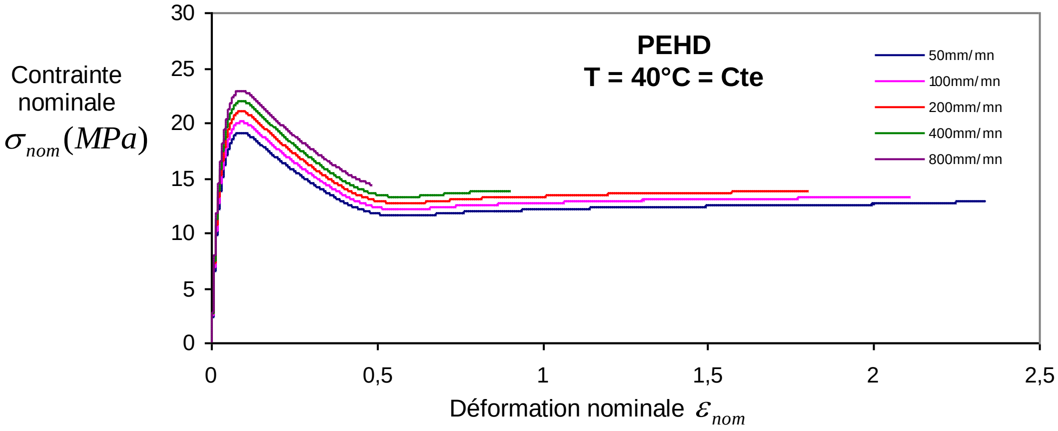


Figure IV.02 : Courbes nominales (contrainte – déformation) $(\sigma_n - \varepsilon_n)$ pour différentes vitesses d'étirage de 50 à 800mm/mn à 40°C.

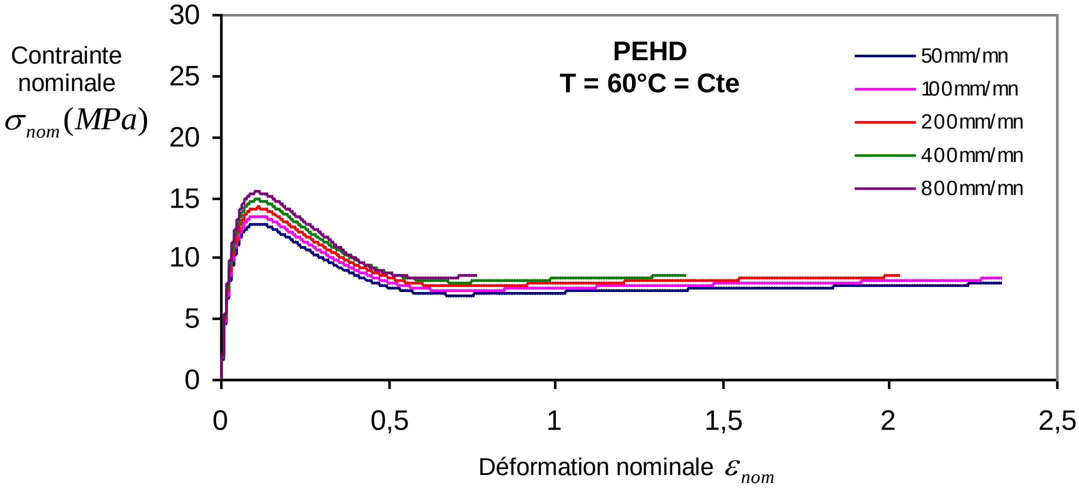


Figure IV.03 : Courbes nominales (contrainte – déformation) $(\sigma_n - \varepsilon_n)$ pour différentes vitesses d'étirage de 50 à 800mm/mn à 60°C.

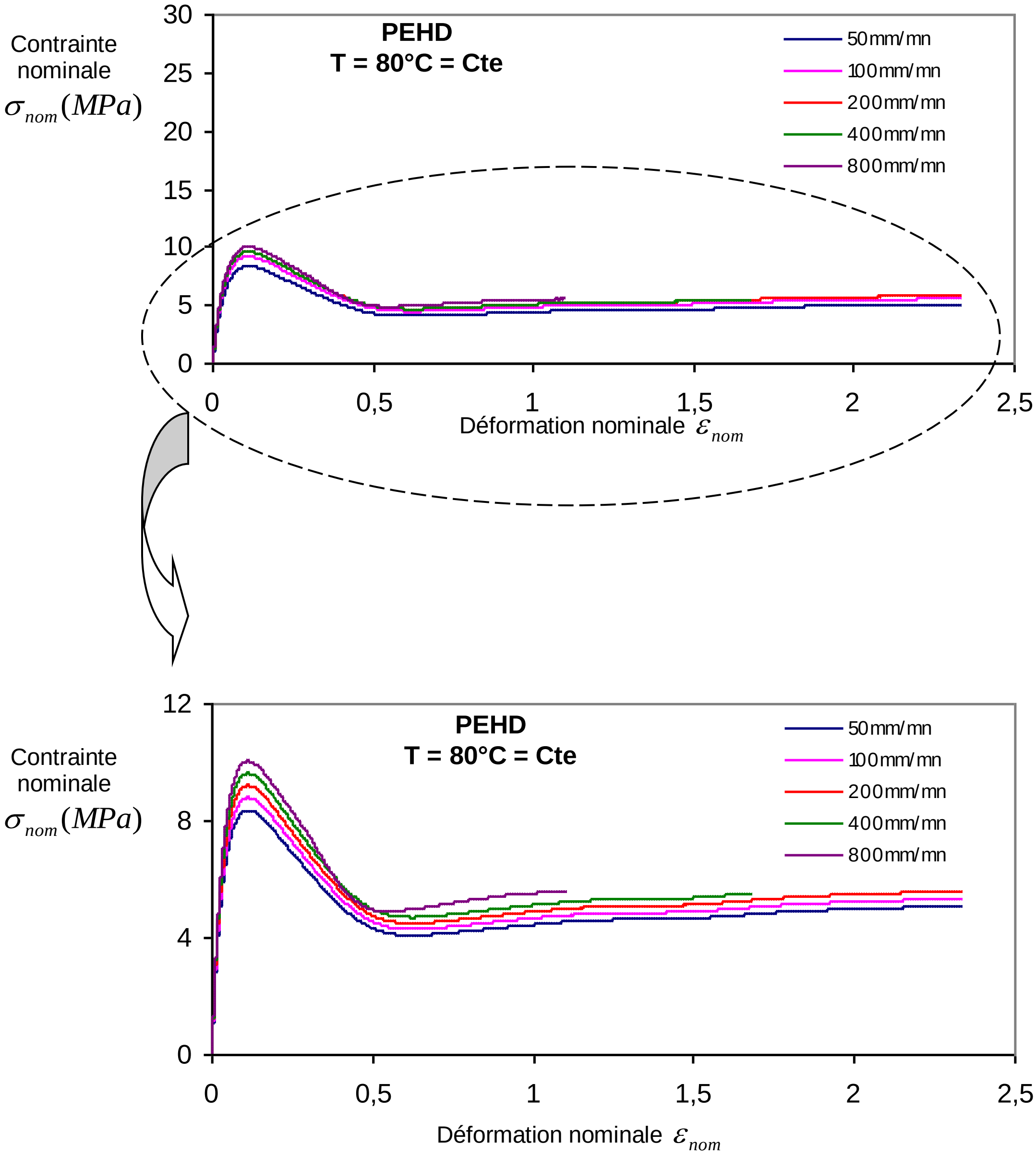


Figure IV.04 : Courbes nominales (contrainte – déformation) $(\sigma_n - \varepsilon_n)$ pour différentes vitesses d'étirage de 50 à 800mm/mn à 80°C.

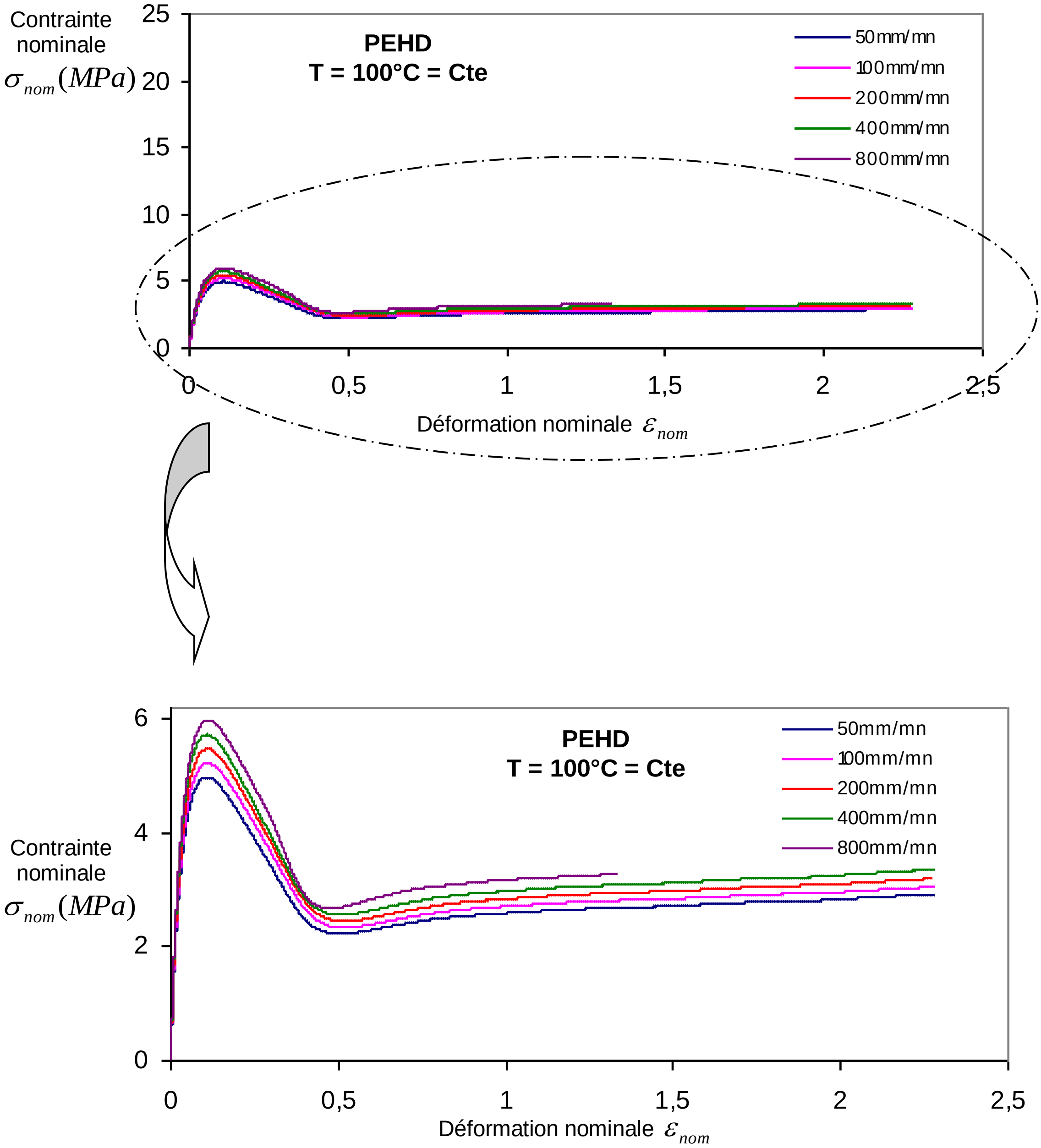


Figure IV.05 : Courbes nominales (contrainte – déformation) $(\sigma_n - \varepsilon_n)$ pour différentes vitesses d'étirage de 50 à 800mm/mn à 100°C.

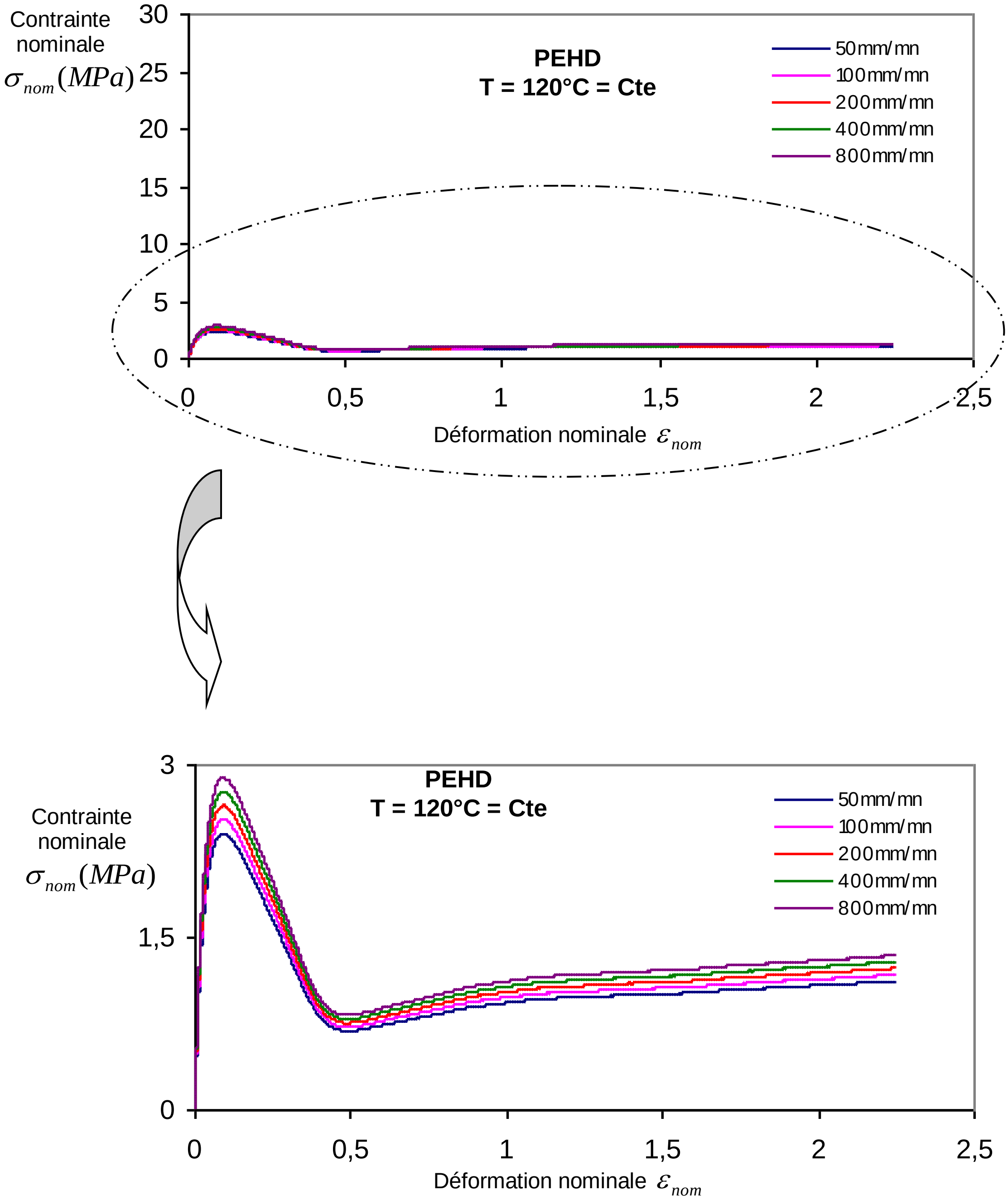


Figure IV.06 : Courbes nominales (contrainte – déformation) $(\sigma_n - \varepsilon_n)$ pour différentes vitesses d'étirage de 50 à 800mm/mn à 120°C.

D'après les courbes présentées au dessus, on constate que :

- Pour chaque valeur de température T et de vitesse d'étirage v, le matériau a montré un comportement mécanique différent, se traduisant une courbe de traction différente.

- La rupture n'a pas eu lieu pour certaines éprouvettes et ce, jusqu'à l'atteinte de la longueur du four de la machine (conditionnant l'expérience) ; exemple : courbe à T = 40°C pour $v = 50 mm/mn$.
- Pour une même vitesse d'étirage, l'allure de la courbe diminue pour une élévation de la température T. Contrairement, elle augmente pour une élévation de la vitesse lorsque la température est prise constante.
- Alors que la rupture a eu lieu pour toutes les éprouvettes qui ont été étiré à 20°C, ceci n'a pas été effectuée à 120°C quelque soit v.
- Le niveau de la déformation à la rupture ε_{rupt} change avec les deux paramètres T et v : plus la température est élevée, ou plus la vitesse est faible, plus elle est retardée.

Quelque soit la courbe obtenue, on distingue trois stades différents :

- **1er stade :** correspond à un comportement élastique suivi d'un autre viscoélastique. La contrainte à la limite élastique $\sigma_{élast}(MPa)$ représente le point d'intersection entre eux. La déformation est réversible après relâchement de la contrainte appliquée. Il est possible de calculer le module d'Young suivant la relation (II.03) (page 65).
- **2ème stade :** caractérisé par l'apparition de la déformation plastique et la localisation de la striction, qui se présente dans la courbe par un maximum considéré comme un seuil d'écoulement ou une limite à la traction. Suivant l'axe Y, ce point représente la résistance à la traction $\sigma_{\max}(MPa)$. Ensuite, on observe une diminution de la contrainte car on ne tient pas compte de la diminution de la section de l'éprouvette lors de traction. Dans ce domaine, la section n'est plus homogène et s'amincit sans rupture jusqu'elle occupe tout l'espace entre les mors de la machine.
- **3ème stade :** on peut assister à une rementée de la courbe due à un durcissement, avec augmentation progressive de la contrainte d'écoulement. Il y aura lieu à la fin d'essai, rupture d'éprouvette (n'est pas effectuée pour certains échantillons). Suivant l'axe X et lors de l'effectuation, le point de la courbe représente le niveau de la déformation à la rupture ε_{rupt}.

Les figures VI. 07 au VI. 11 montrent l'évolution de différentes grandeurs mécaniques (module d'Young $E(MPa)$, résistances : à la traction $\sigma_{\max}(MPa)$, à la limite élastique $\sigma_{élast}(MPa)$ et niveau de la déformation à la rupture ε_{rupt}), déduits des courbes de traction, en fonction de la température T et de la vitesse d'étirage v :

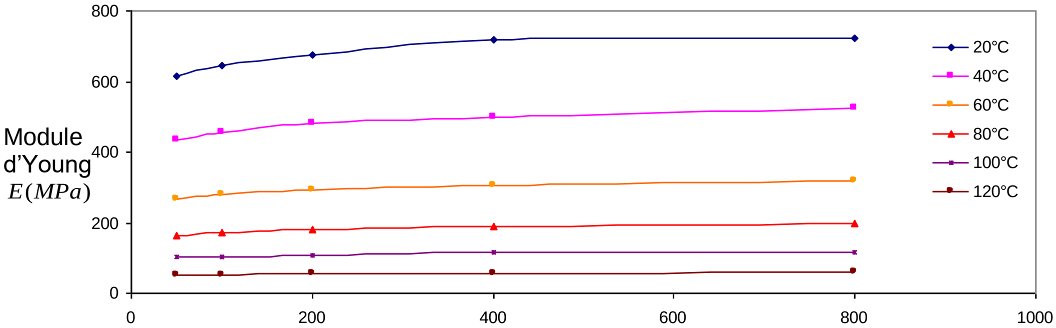


Figure IV.07 : variation de module d'Young $E(MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour différentes vitesses d'étirage v de 50 à 800 mm/mn

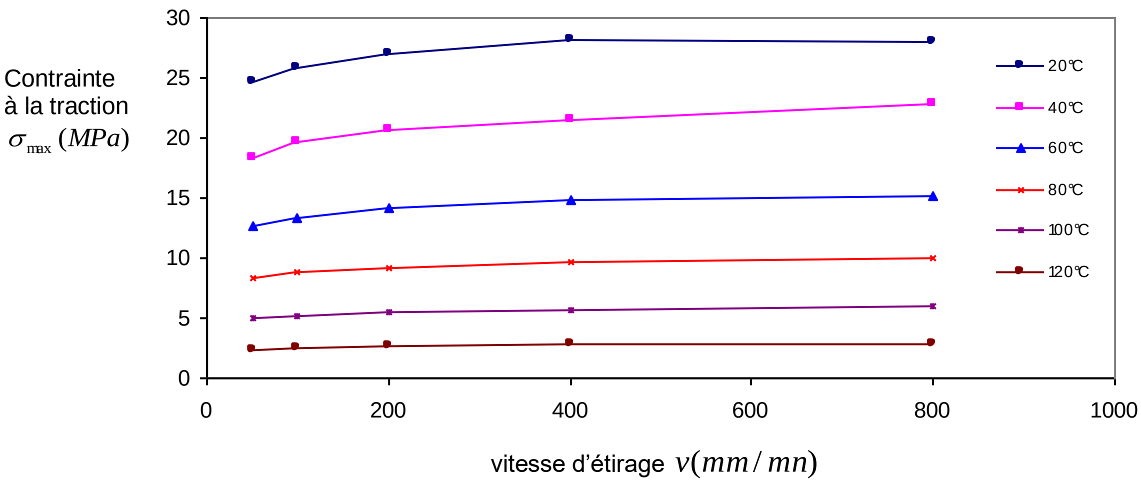


Figure IV.08 : variation de la contrainte à la traction $\sigma_{\max}(MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour différentes vitesses d'étirage v de 50 à 800 mm/mn

Alors qu'il est possible de déterminer avec une bonne précision la limite d'élasticité des métaux, le comportement viscoélastique des matières plastiques interdit souvent d'évaluer avec précision leur limite d'élasticité [CARREGA, 2000]. En faisant des pentes dans les domaines élastiques des courbes obtenues, les valeurs suivant l'axe Y qui correspondent au tronçon linéaire, présentent des valeurs approximatives de la résistance à la limite élastique $\sigma_{élast}(MPa)$ (figure IV.09) :

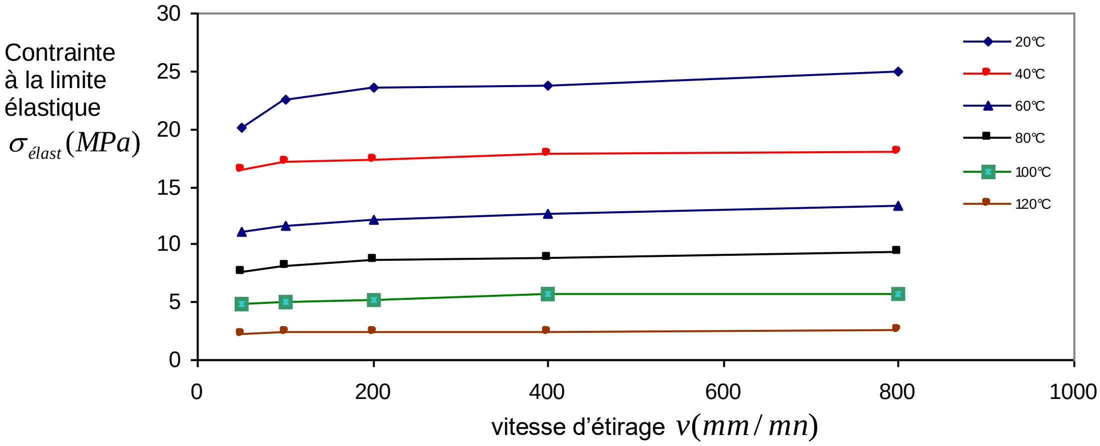


Figure IV.09 : variation de la contrainte à la traction $\sigma_{élast}(MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour différentes vitesses d'étirage v de 50 à 800 mm/mn

La figure VI.10 représente l'évolution de la contrainte à la limite élastique $\sigma_{élast}(MPa)$ en fonction de la température pour une vitesse de 50 mm/mn et la comparaison des valeurs obtenues avec la bibliographie [Yezza, 2001] :

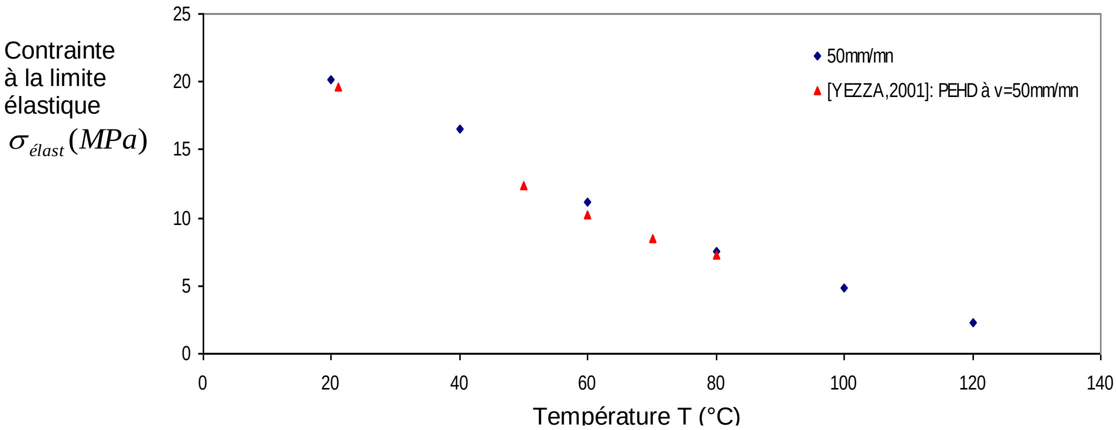


Figure IV.10 : valeurs expérimentales et bibliographiques de la contrainte à la limite élastique $\sigma_{élast}(MPa)$ en fonction de la température pour une vitesse d'étirage constante $v = 50mm/mn$

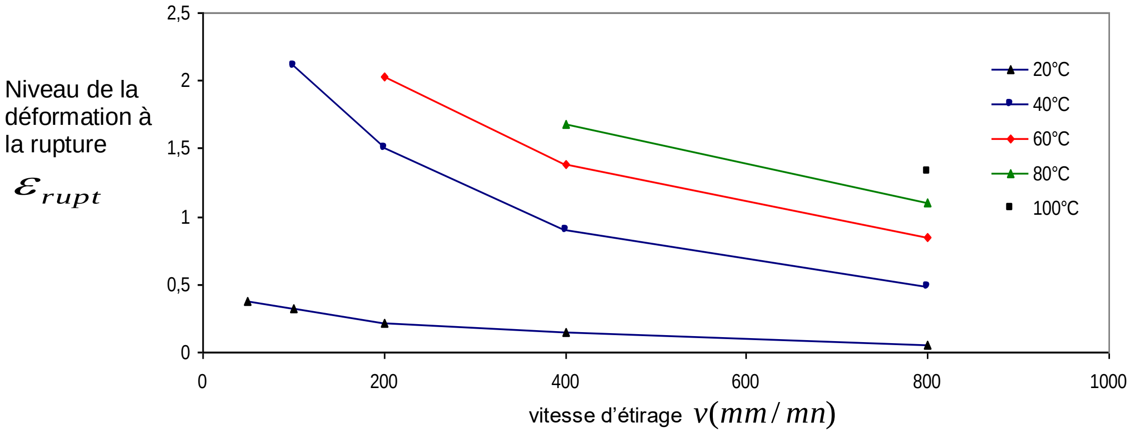


Figure IV.11 : variation du niveau de la déformation à la rupture ε_{rupt} en fonction de la température de 20 à 100°C pour différentes vitesses d'étirage v de 50 à 800 mm/mn

Quelque soit la grandeur mécanique (sauf pour ε_{rupt}), on constate que :

Lorsqu'on prend la température constante, la grandeur mécanique croît en fonction de l'augmentation de la vitesse d'étirage. Contrairement si on prend la vitesse constante, la grandeur mécanique décroit pour une élévation de la température.

Dans la pratique, le temps d'essai et la température sont les paramètres prépondérants dans l'analyse du comportement mécanique d'un polymère ; il est caractérisé par le type et l'amplitude de sa réponse aux forces extérieures appliquées et aux déformations qui en résultent.

Les matériaux d'une façon générale ont un phénomène d'absorption d'énergie lors de la traction. La capacité d'absorption d'énergie d'un corps est définie comme l'énergie à fournir pour provoquer sa rupture. Cette énergie peut être déterminée par intégration à partir de l'aire sous la courbe contrainte-allongement correspondante jusqu'au point de rupture. Rapportée à la section normée ou au volume de l'éprouvette étudiée, elle est souvent définie comme la ténacité du matériau [EHRENSTEIN, 2000]. Une aire large sous la courbe contrainte-déformation est équivalente à une capacité d'absorption mécanique élevée, contrairement pour une aire étroite la capacité d'absorption mécanique est faible.

Le comportement spécifique des polymères est lié au fait que les macromolécules ne réagissent pas toujours instantanément à l'application d'une sollicitation. Les

différentes chaînes moléculaires constitutives tentent de répartir les contraintes imposées en se réarrangeant physiquement jusqu'à atteindre une position d'équilibre. Si la sollicitation appliquée est trop rapide par rapport à la capacité de réarrangement des molécules, les matériaux polymères ont un comportement rigide et fragile, ceci est lié à l'incapacité des macromolécules à se réarranger dans un intervalle de temps adéquat. Dans le cas contraire, si la sollicitation est lente ; les mêmes matériaux présentent un comportement ductile est souple, en raison du temps suffisant permettant aux chaînes moléculaires d'atteindre une position d'équilibre correspondant aux contraintes subies [EHRENSTEIN, 2000].

Ainsi, les polymères présentent un comportement fragile pour une basse température et un comportement ductile s'ils sont soumis à une température élevée. Une élévation de la température rompt la chaîne du polymère et augmente les mouvements des vibrations d'atomes ; ceci facilite les processus de réarrangement moléculaire pour avoir une position d'équilibre lors de traction. Le PEHD est un matériau thermoplastique, les liaisons entre ses macromolécules sont de types physiques, donc très sensibles à la chaleur.

Alors pour une même application, les matériaux polymères peuvent donc se comporter de façon fragile ou ductile et ce, selon les conditions des températures et de temps des essais.

D'après les figures IV.07 au IV.11 présentées auparavant sur l'évolution de différentes grandeurs mécaniques, on constate que :

Lorsqu'on prend une vitesse d'étirage constante et lors d'une augmentation de la température ; la rigidité de matériau décroît (diminution de module d'Young) et sa ténacité augmente (accroissement d'allongement). L'agitation thermique est suffisante pour que la chaîne du polymère se déforme ; ceci entraîne une augmentation de la résistance, liée à l'élévation de l'absorption d'énergie (quand un corps absorbe de la chaleur, son énergie interne et sa température croissent).

Lorsqu'on prend une température constante, une augmentation de la vitesse va diminuer le temps d'essai ; ceci va attribuer sur la position d'équilibre des chaînes moléculaires lors des essais de traction : diminution de niveau de déformation à la rupture ε_{rupt} avec augmentation des valeurs de grandeurs mécaniques : $E(MPa)$, $\sigma_{\max}(MPa)$ et $\sigma_{élast}(MPa)$.

IV.1.1 Equivalence temps - température :

Afin de montrer expérimentalement l'analogie d'augmentation de la température et diminution de la vitesse d'étirage (effet de $T \nearrow \equiv$ effet de $v \searrow$), nous nous sommes intéressés à étudier la variation du rapport (contrainte – température) $\left(\frac{\sigma_n}{T}\right)$ $(\frac{MPa}{°K})$ avec le logarithme de vitesse de déformation $\log(\dot{\varepsilon})(s^{-1})$, sachant que :

$$\dot{\varepsilon} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta \varepsilon_n}{\Delta t} = \frac{d\varepsilon_n}{dt} \quad \text{................................(VI.01) et}$$

$$T(°K) = T(°C) + 273{,}15 \quad \text{..........................(IV.02)}$$

La figure IV.12 représente cette variation pour quelques valeurs de températures et vitesses d'étirage, sachant que le domaine étudié de différentes courbes est plastique (après l'apparition de la striction) :

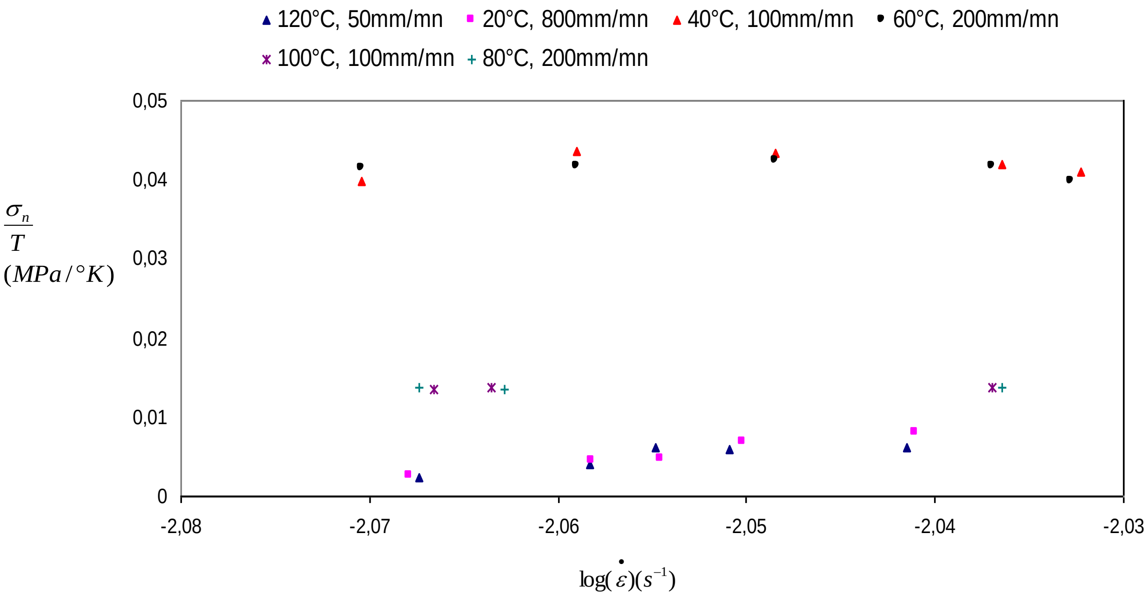


Figure IV.12 : variation du rapport (contrainte – température) $\frac{\sigma_n}{T}(MPa/°K)$ en fonction de $\log(\dot{\varepsilon})(s^{-1})$ pour quelques valeurs de températures et vitesses d'étirage

On note que la valeur obtenue pour (120°C, 50mm/mn) (température maximale / vitesse minimale) converge avec la valeur obtenue pour (20°C, 800mm/mn) (température minimale / vitesse maximale). Ainsi, la convergence se constate lorsqu'on augmente la température et la vitesse d'une même échelle (40°C, 100mm/mn) (60°C, 200mm/mn), ou lorsqu'on diminue la température et en augmentant la vitesse (100°C, 100mm/mn) (80°C, 200mm/mn).

IV.1.2 Obtention des courbes vraies :

Nous avons vu au deuxième chapitre (voir figure : II.08 (a), p.69 ; figures II.09.et II.10, p 70) qu'une courbe vraie d'un polymère semi cristallin étiré dans son domaine caoutchoutique $(T_g < T < T_f)$(cas de notre étude), la contrainte vraie augmente progressivement après l'apparition de la striction et les deux relations (II.04) et (II.05) (page 67) sont applicables seulement lors d'une déformation homogène, c'est-à-dire au début et à la fin de déformation (durcissement). Nous avons supposé que la courbe vraie répond à la relation suivante :

$$\sigma_v^{'} = \sigma_n \exp(2.\varepsilon_v) \quad \text{(VI.03)}$$

La figure (IV.13) représente l'application de cette relation à la courbe nominale obtenue à 60°C pour une vitesse de 50mm/mn. Les observations présentées ci après sont les mêmes pour toutes les températures et vitesses expérimentales (voir annexe du p.143 à p.163).

Si on fait la superposition des deux courbes vraies $\sigma_v^{'}, \sigma_v$, on observe que :

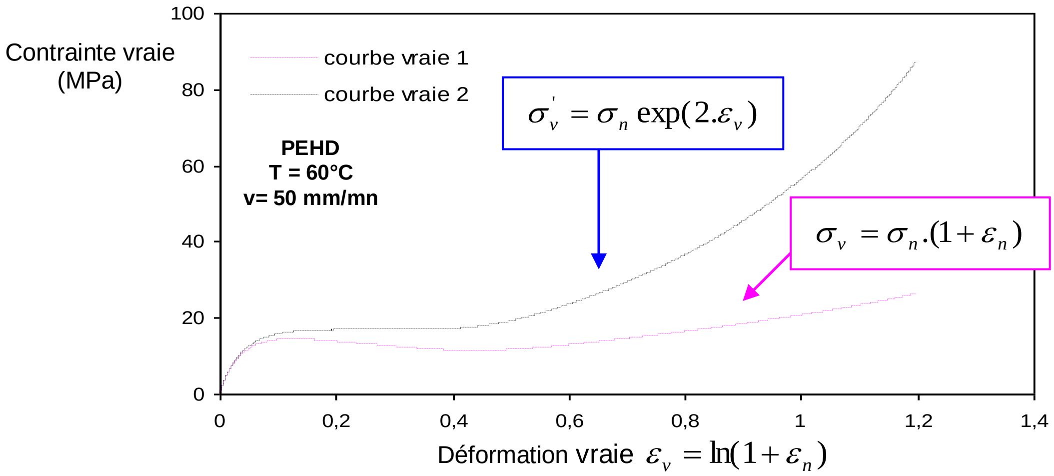


Figure IV.13: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) à : T=60°C, v=50mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

- Dans la zone élastique : les deux courbes sont identiques.
- Dans la zone viscoélastique : une petite divergence entre les deux courbes avec $\sigma_{v_{max}}^{'} > \sigma_{v_{max}}$.
- Dans la zone plastique : la divergence entre les deux courbes croit en fonction de la déformation vraie. Aussi, dans la courbe $\sigma_v^{'}$, on constate que :

  - D'abord, il y a une variation très faible de la contrainte alors que le matériau subi une déformation remarquable dans la zone de striction.

- Ensuite, augmentation rapide de la contrainte avec une déformation considérable de l'échantillon.

On constate que l'allure de la courbe $\sigma_v^{'} = \sigma_v^{'}(\varepsilon_v)$ est semblable aux allures des courbes de la recherche bibliographique (figures : II.08 (a), II.09.et II.10, pages 69 et 70).

Relation entre $\sigma_v^{'}$ et σ_v :

Voir annexe (p.137)

$$\sigma_v^{'} = \sigma_n \exp(2\varepsilon_v) = \sigma_n \exp(\varepsilon_v + \varepsilon_v) = \sigma_n [\exp(\varepsilon_v)]^2 = \sigma_n (1+\varepsilon_n)^2$$

$$\sigma_v^{'} = \sigma_v \ (1+\varepsilon_n). \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\text{(IV.04)}$$

$\Rightarrow (1+\varepsilon_n)$: Valeur multiple de σ_v pour avoir une courbe vraie $\sigma_v^{'}$ avec agrandissement de la contrainte après l'apparition de la striction lors de l'étirage d'un polymère semi cristallin dans son domaine caoutchoutique.

IV.I.3 Détermination de la loi de comportement à 60°C :

Les différentes grandeurs mécaniques (sauf pour ε_{rupt}) diminuent pour une augmentation de la température et nous avons remarqué le changement de leurs pentes à partir de 60°C (voir annexe 01 à l'annexe15, du p.138 au p.142). La figure IV.14 donne un exemple et qui représente la variation de module d'Young $E(MPa)$ en fonction de la température pour une vitesse d'étirage 50mm/mn. On pense que ceci est du à la température de relaxation α, ou la température d'intersection des deux lignes tracées est de 67.48°C ; (la température de relaxation α est alentours de 70°C [DEVILLIERS, 2011]).

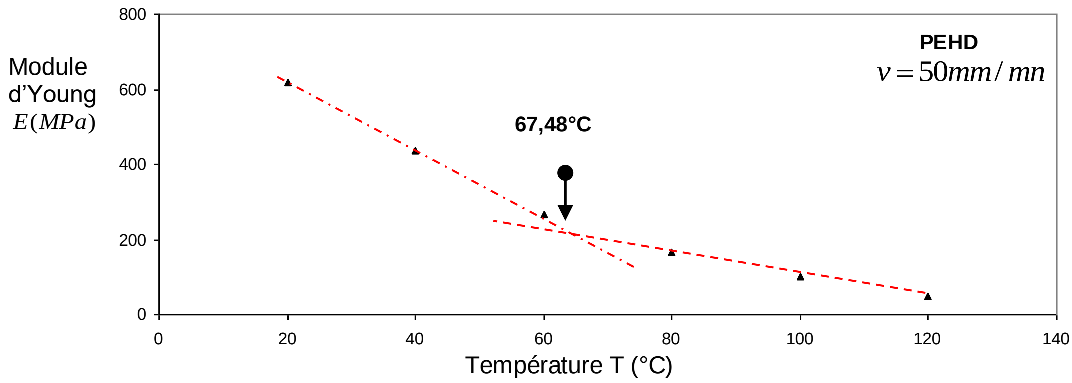


Figure IV.14 : Variation de module d'Young pour une gamme de températures à une vitesse d'étirage $v = 50mm/mn$

Nous avons donc concentré notre travail sur la détermination de la loi de comportement mécanique à cette température pour une vitesse $v = 50mm/mn$. Il semble plus intéressant d'exprimer le comportement plastique d'un matériau sous forme d'une loi mathématique approchée qui puisse être ajustée à l'aide d'un nombre limité de paramètres caractéristiques.

Comme nous l'avons vu au chapitre II (p. 78), les lois de comportement mécanique pour une approche macroscopique peuvent être divisés en deux grandes catégories : multiplicative et autre additive. Pour notre cas, nous avons utilisé une loi multiplicative de G'SELL [G'SELL, 1988], spécialement pour le PEHD, qui s'écrit :

$$\sigma = K_P.[1-\exp(-w.\varepsilon_{33})].\exp(h.\varepsilon_{33}{}^2).\dot{\varepsilon}_{33}{}^m \quad \text{......................(IV.05)}$$

Ou:

w: coefficient viscoélastique.

h : coefficient caractéristique du durcissement structural.

m : coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation.

Une remarque préliminaire doit être faite qui concerne la manière dont la loi de comportement $\sigma = \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)$ en déformation uniaxiale [LUCERO, 1986] est obtenue à partir d'une loi expérimentale $\sigma_{33} = \sigma_{33}(\varepsilon_{33}, \dot{\varepsilon}_{33}, T)$ en déformation plane. Ce problème est rencontré de manière très courante dans toutes les études de comportement mécanique en régime de contrainte triaxiales. Il s'agit donc de définir des relations d'équivalence permettant, à partir des états de contrainte et de déformation triaxiales $[\sigma]$, $[\varepsilon]$, $[\dot{\varepsilon}]$ de calculer les contraintes et les déformations effectives qui suivent les mêmes lois que le matériau sollicite en traction uniaxiale.

a) Calcules de contrainte, déformation, vitesses de déformation équivalentes :

Dans le cas des matériaux polymères isotropes [LUCERO, 1986], il a été montré que les relations de Von Mises fondées sur le second variant J_2 des tenseurs triaxiaux rendaient assez bien compte des résultats expérimentaux surtout aux déformations modérés (déformation plane homogène plastique idéal) ; on a :

$$[\sigma]=\begin{cases}\sigma_{11}=0\\ \sigma_{22}=\dfrac{1}{2}\sigma_{33}\\ \sigma_{33}\end{cases} \quad \text{.................................(IV.06)}$$

$$[\varepsilon]=\begin{cases}\varepsilon_{11}=-\varepsilon_{33}\\ \varepsilon_{22}=0\\ \varepsilon_{33}\end{cases} \quad \text{.....................................(IV.07)}$$

La contrainte, la déformation et la vitesse de déformation équivalentes $(\sigma_{eq}, \varepsilon_{eq}, \dot{\varepsilon}_{eq})$ sont calculées selon les relations suivantes :

$$\sigma_{eq}=\frac{1}{2}[(\sigma_{11}-\sigma_{22})^2+(\sigma_{11}-\sigma_{33})^2+(\sigma_{22}-\sigma_{33})^2]^{\frac{1}{2}}=\frac{\sqrt{3}}{2}\sigma_{33} \quad \text{.........(IV.08)}$$

$$\varepsilon_{eq}=\frac{1}{2}[(\varepsilon_{11}-\varepsilon_{22})^2+(\varepsilon_{11}-\varepsilon_{33})^2+(\varepsilon_{22}-\varepsilon_{33})^2]^{\frac{1}{2}}=\frac{2}{\sqrt{3}}\varepsilon_{33} \quad \text{.........(IV.09)}$$

$$\dot{\varepsilon}_{eq}=\frac{1}{2}[(\dot{\varepsilon}_{11}-\dot{\varepsilon}_{22})^2+(\dot{\varepsilon}_{11}-\dot{\varepsilon}_{33})^2+(\dot{\varepsilon}_{22}-\dot{\varepsilon}_{33})^2]^{\frac{1}{2}}=\frac{2}{\sqrt{3}}\dot{\varepsilon}_{33} \quad \text{.........(IV.10)}$$

b) Calculs de contrainte, déformation, vitesses de déformation effectives :

Dans les différentes études numériques sur les instabilités dans les polymères [LUCERO, 1986], [G'SELL, 1988], il est montré que la géométrie complexe de la striction introduit une perturbation significative du champ de contrainte tandis que le champ de déformation locale est d'une importance mineure :

$$\sigma_{eff}\approx F_T.\sigma_{eq}\,,\ \varepsilon_{eff}\approx\varepsilon_{eq}\,,\ \dot{\varepsilon}_{eff}\approx\dot{\varepsilon}_{eq} \quad \text{........................(IV.11)}$$

Où F_T est le coefficient de triaxialité de la contrainte. Une expression exacte de ce facteur n'est pas rigoureusement utilisable parce qu'en principe le champ de contraintes dans la striction dépend non seulement de sa géométrie, mais aussi des propriétés mécaniques du matériau [BRIDGMAN, 1964]. F_T peut être déterminé par le modèle de Bridgman [BRIDGMAN, 1944] qui comprend les paramètres géométriques de la zone de striction ou par le rapport [LUCERO, 1986] :

$$F_T = \frac{\overline{\sigma_{eff}}}{\overline{\sigma_{33}}} \qquad \text{(IV.12)}$$

$\overline{\sigma_{eff}}$ et $\overline{\sigma_{33}}$ représentent respectivement les valeurs moyennes des contraintes effective et axiale dans une section considérée.

Dans notre cas, nous avons supposé une valeur de $F_T = 1{,}0877$ qui a donné un bon accord pour la modélisation de la courbe.

c) Obtention une courbe modélisée :

Pour modéliser la courbe expérimentale obtenue par une traction uniaxiale, la relation (IV.05) devient:

$$\sigma_{eff} = K_P.[1-\exp(-w.\varepsilon_{eff})].\exp(h.\varepsilon_{eff}{}^2).\dot{\varepsilon}_{eff}{}^m \qquad \text{(IV.13)}$$

Pour des valeurs constantes de température et de déformation effective, le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation m est classiquement obtenu à l'aide de la définition suivante :

$$m = \left.\frac{\partial \ln \sigma_{eff}}{\partial \ln \dot{\varepsilon}_{eff}}\right|_{T,\varepsilon_{eff}} \qquad \text{(IV.14)}$$

Nous avons analysé pour des valeurs fixées de la déformation ε_{eff} (0.5, 0.8, 1.0) l'influence de la vitesse $\dot{\varepsilon}_{eff}$ sur la contrainte σ_{eff}. La figure 15 montre la variation de $\ln(\sigma_{eff})$ en fonction du $\ln(\dot{\varepsilon}_{eff})$. On remarque que cette variation est linéaire dans le domaine de vitesses explorées. La pente de ces courbes, déterminée par régression linéaire, représente le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation m.

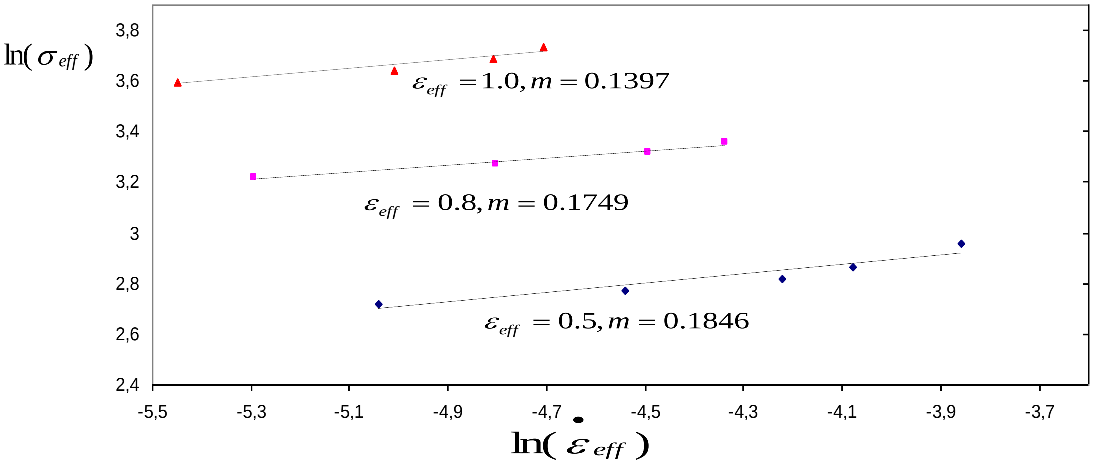


Figure IV.15 : variation de $\ln(\sigma_{eff})$ en fonction de $\ln(\dot{\varepsilon}_{eff})$

Les valeurs des paramètres de la loi de comportement déterminées (K_p, w, H, m) sont rassemblées au tableau IV.01. La valeur de m prise est égale à la moyenne des calcules obtenues $m = m_{moy} = 0{,}1664$.

Tableau IV.01 : valeurs des paramètres de loi de comportement mécanique d'un PEHD pour un essai de traction à 60°C et à une vitesse d'étirage de 50mm/mn

T (°C)	v (mm/mn)	K_P (MPa)	w	H	m
60	50	42	17	0,7858	0,1664

Les figures IV.16 et IV17 représentent respectivement :

Une courbe modélisée obtenue à partir des paramètres du tableau IV.01, une courbe équivalente et leurs superpositions avec la courbe effective.

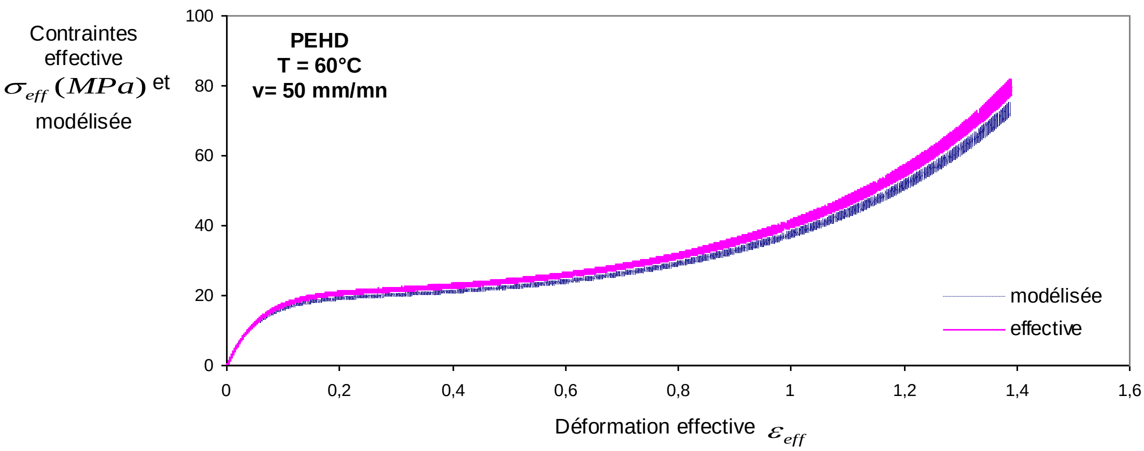


Figure IV.16 : courbes effective et modélisée d'un Polyéthylène à Haute Densité (PEHD) à 60°C et 50mm/mn

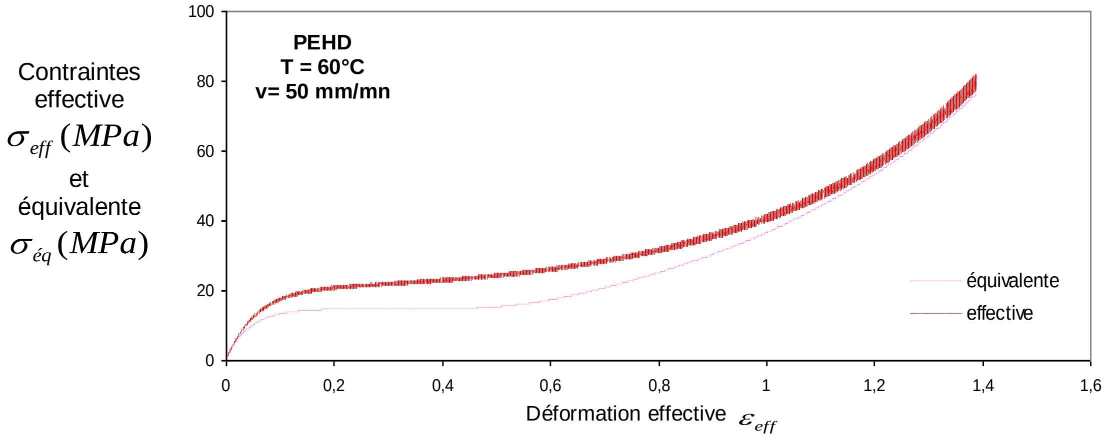


Figure IV.17 : courbes effective et équivalente d'un Polyéthylène à Haute Densité (PEHD) à 60°C et 50mm/mn

D'après la figure IV.16, on observe qu'il y a une simulation avec la courbe effective ; mais dans la figure IV.17, il y a simulation qu'en début et fin de la traction. On peut remarquer l'importance du coefficient de triaxialité F_T sur la modélisation de la courbe.

Comme cela est montré dans le paragraphe précédent, les propriétés mécaniques sont notamment affectées par la température d'étirage. On a observé par exemple une variation du module d'Young en fonction des paramètres d'étirage. Il convient donc de suivre l'évolution de la structure et de la microstructure induite par cet étirage. Nous avons étudié cette évolution notamment par la diffraction des rayons X.

IV.2 Diffraction des RX aux grands angles (WAXS) :

La diffraction des rayons X (RX) aux grands angles (WAXS) nous renseigne d'une part sur l'ordre à courte distance (phases cristallines) et d'autre part sur la morphologie.

La caractérisation de la phase cristalline présente dans le PEHD s'impose, afin d'étudier l'évolution de la structure et la microstructure durant l'étirement en fonction de la température.

La figure IV.18 montre un spectre de diffraction de rayons X aux grand angles (WAXS) d'un PEHD non étiré :

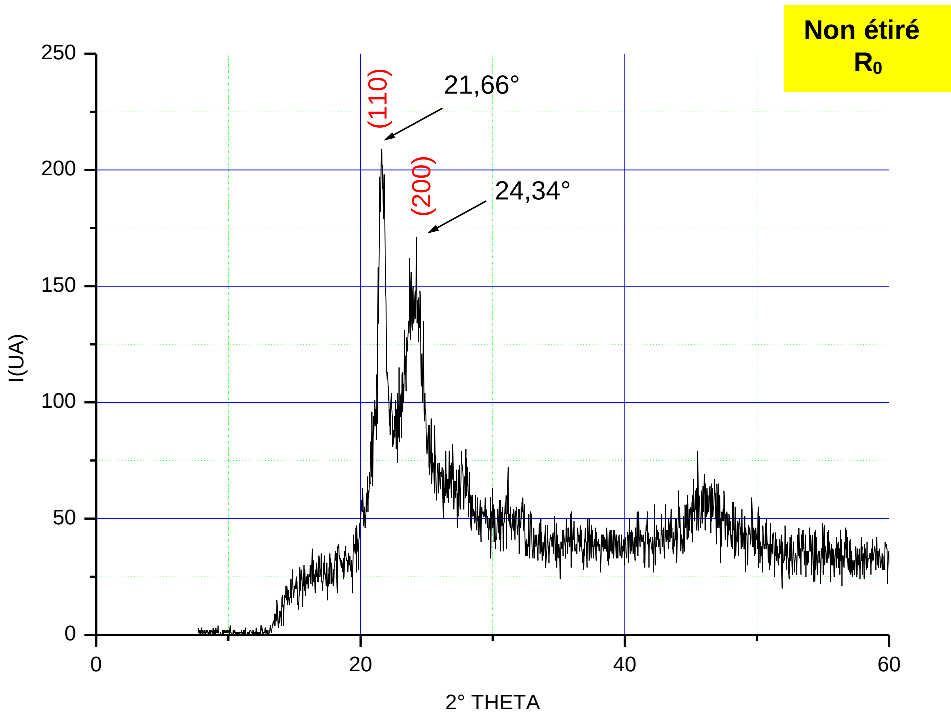


Figure IV.18 : spectre de diffraction des rayons X (WAXS) en réflexion d'un PEHD non étiré

On observe que le diagramme obtenu présente les pics de réflexion classiques de la phase orthorhombique du polyéthylène: (110), (200) pour les valeurs 2θ égales à 21,66° et 24,34°, qui corresponds à la bibliographique : ([FIBERS, 2005] : 22°, 24,9°), ([LUYT, 2007] : 21,3°, 23,9°), ([MAITY, 2008] : 21,3°, 23,6°) ([DOMINGE, 2010] : 21,48°, 23,84°), ([BERRANEM, 2010] : 21,3°, 24,8°). Récemment [HY, 2016] et [GHAFOOR, 2016] ont trouvé des valeurs de 2θ respectivement égales à : (21,6°, 23,9°) et (21,6°, 24°).

Il est possible de calculer la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$ en exploitant la loi de Bragg (relation III.01, p 83) ; sachant que dans le cas d'une maille orthorhombique [DOMINGE, 2010], $d_{(hkl)}$ peut être déterminée avec la relation suivante :

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \left(\frac{2\sin\theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \text{......................(IV.15)}$$

Avec : (a, b, c) : paramètres de la maille cristalline, θ :Angle de diffraction et (h, k, l) indices de Miller.

Pour le polyéthylène, les paramètres de la maille cristalline sont [BUNN, 1939] : a= 0.740 nm, b= 0.493 nm et c= 0.253 nm.

Il est également possible de calculer les indices h, k et l des plans de diffraction. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.02 :

Tableau IV.02 : Caractéristiques de la maille cristalline du polyéthylène

λ_{Cu} : Longueur d'onde de cuivre

h, k, l : indices de Miller

θ : Angle de diffraction

$d_{(hkl)}$: Distance interréticulaire

$\lambda_{Cu} = 0{,}154$ nm					
h	k	l	2θ (°)	θ (rad)	$d_{(hkl)}$ (nm)
1	1	0	21,66	0,189	0,409
2	0	0	24,34	0,212	0,365
2	1	1	46,76	0,408	0,192

Ainsi, la dimension moyenne des cristallites perpendiculaires au plan (hkl) D_{hkl} a été calculée (tableau IV.03) ; ceci en appliquant la formule de Scherrer (relation (III.03), p.86) :

Tableau IV.03 : Dimension moyenne des cristallites perpendiculaires au plan (hkl) D_{hkl} du PEHD

λ_{Cu} : Longueur d'onde de cuivre

h, k, l : indices de Miller

θ : Angle de Bragg, correspondant à la réflexion sur les plans (hkl)

$\delta(2\theta)$: Largeur à mi-hauteur du pic

D_{hkl} : Dimension apparente des cristallites perpendiculaires aux plans (hkl)

$\lambda_{Cu} = 0{,}154$ nm					
h	k	l	θ (°)	$\delta(2\theta)$(°)	D_{hkl} (nm)
1	1	0	10,87	1,25	6,47
2	0	0	12,17	4,58	1,77

On constate que la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$ et la dimension moyenne des cristallites perpendiculaires au plan (hkl) D_{hkl} diminuent lorsque l'angle de diffraction θ croit.

Les figures IV.19 au IV. 24 représentent les diffractogrammes de rayons X en réflexion de PEHD étiré a une gamme de températures de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante de 50 mm/mn :

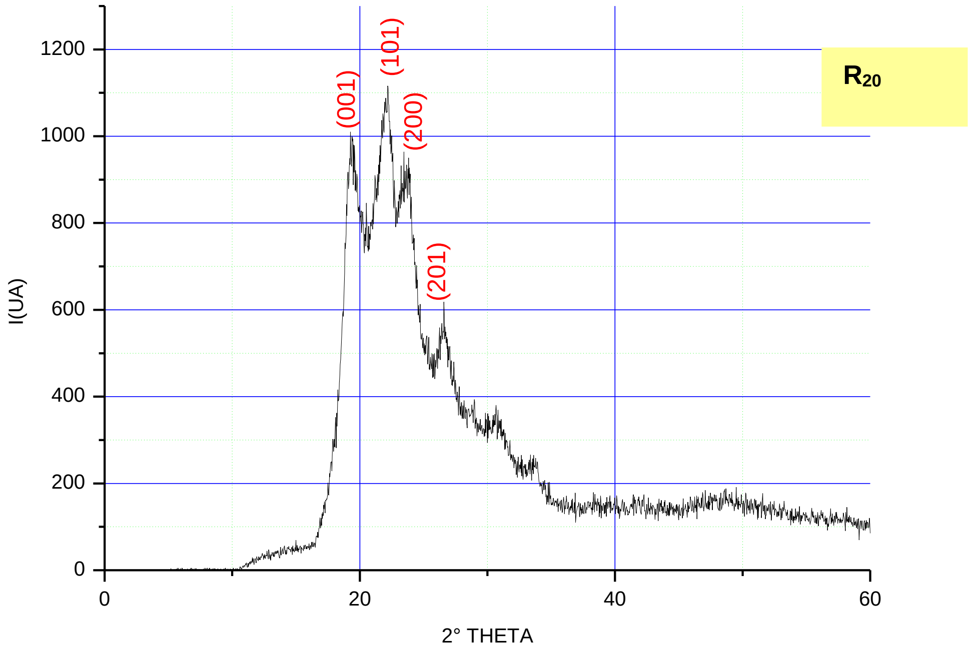


Figure IV.19 : spectre de diffraction des rayons X (WAXS) en réflexion d'un PEHD étiré à 20°C

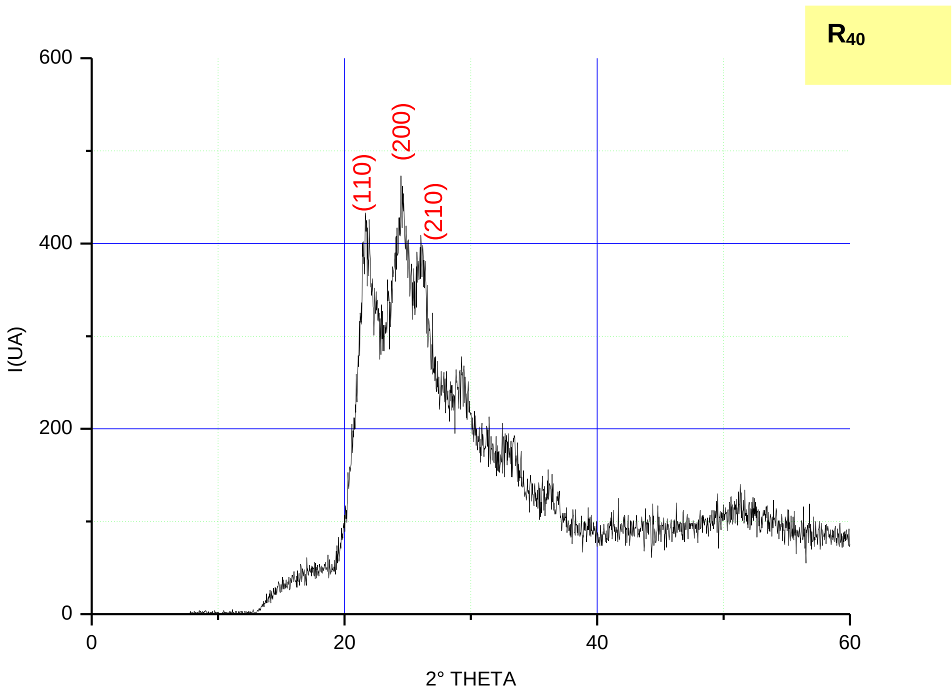


Figure IV.20 : spectre de diffraction des rayons X (WAXS) en réflexion d'un PEHD étiré à 40°C

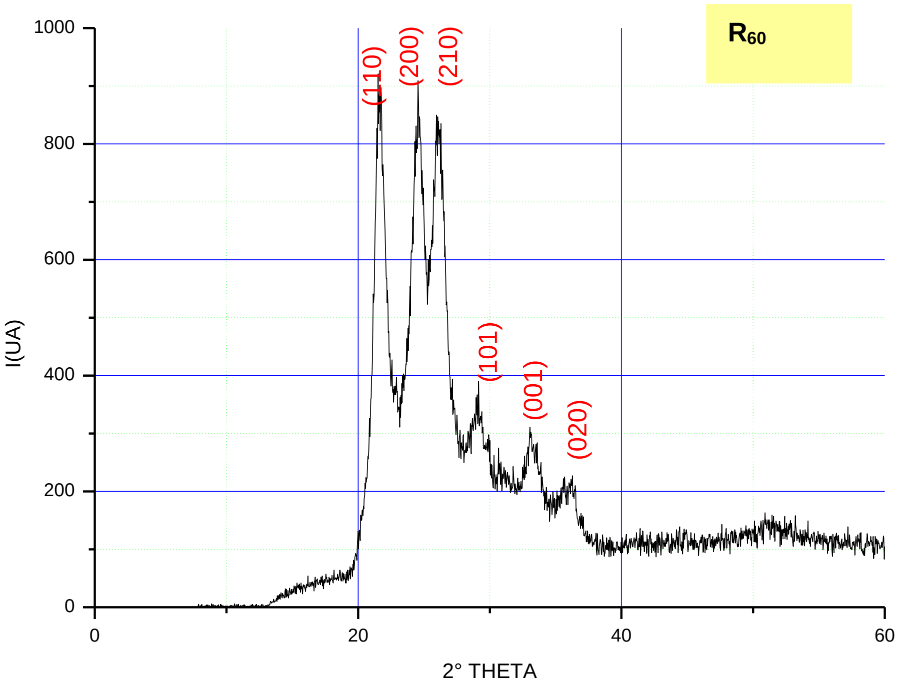


Figure IV.21 : spectre de diffraction des rayons X (WAXS) en réflexion d'un PEHD étiré à 60°C

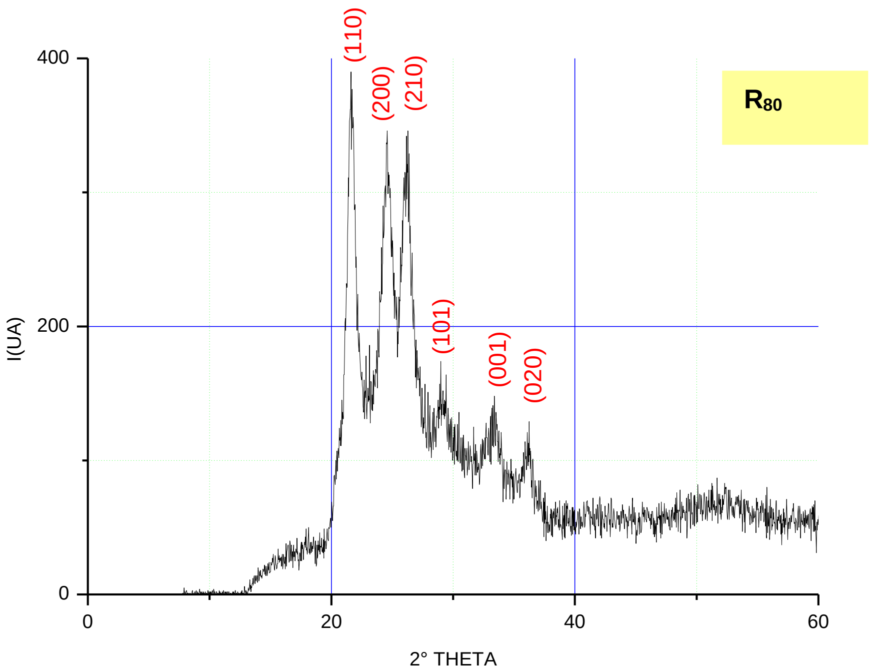


Figure IV.22 : spectre de diffraction des rayons X (WAXS) en réflexion d'un PEHD étiré à 80°C

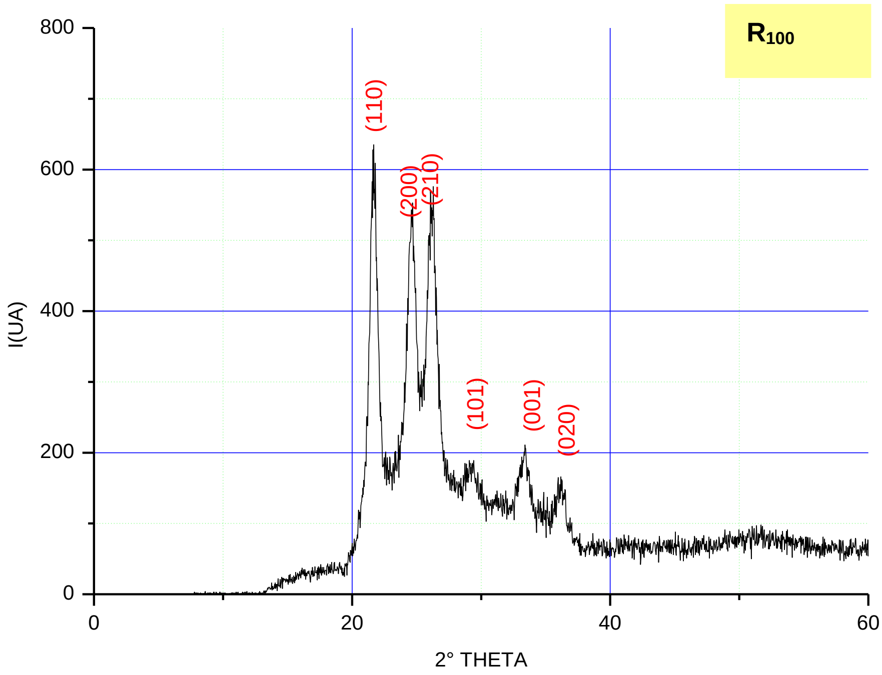


Figure IV.23 : spectre de diffraction des rayons X (WAXS) en réflexion d'un PEHD étiré à 100°C

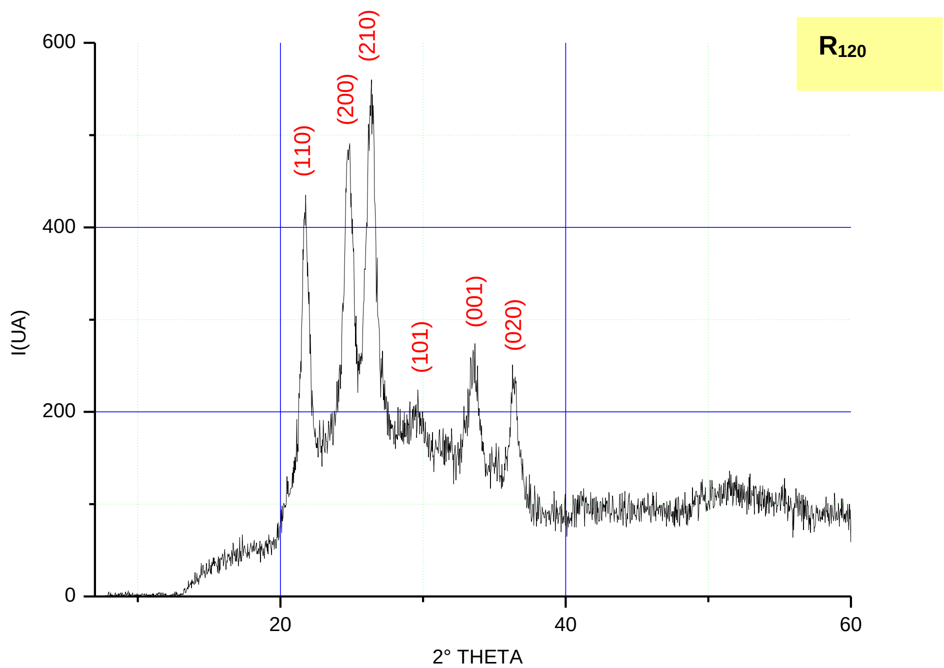


Figure IV.24 : spectre de diffraction des rayons X (WAXS) en réflexion d'un PEHD étiré à 120°C

D'après le spectre de rayons X présenté dans la figure IV.19, On observe que le diagramme obtenu présente les pics de réflexion de la phase monoclinique du polyéthylène: (001), (101), (200) et (201) pour des valeurs 2θ égales respectivement : 19,31°, 22,12°, 23,83° et 26,52°; qui corresponds à la littérature [HUMBERT, 2009] : (001) pour $2\theta = 19{,}8°$, (200) pour $2\theta = 23{,}3°$.

Ceci est du à une transformation de phase. Selon la littérature, l'étirement à froid (température ambiante dans notre cas) d'un PEHD, provoque une transformation de phase de l'orthorhombique vers la monoclinique. La phase monoclinique répond à la relation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^{\ 2}} = \left(\frac{2\sin\theta}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2\sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl\cos\beta}{ac}\right) \quad \text{............... (IV.16)}$$

D'où : $d_{(hkl)}$ distance interréticulaire, θ :Angle de diffraction, λ :longueur d'onde, (a, b, c) : paramètres de la maille cristalline et (h, k, l) indices de Miller.

D'après SETO [SETO, 1968], les dimensions de la maille pour cette phase à 23°C sont : a = 0.809 nm, b = 0.253 nm (l'axe de chaîne) et c = 0.479 nm avec β = 107.9°.

Le tableau IV.04 présente les valeurs d'indices de Miller (h k l) pour l'échantillon étiré à 20°C et les distances interréticulaires $d_{(hkl)}$ pour différents pics de diffraction :

Tableau IV.04 : Caractéristiques de la maille cristalline du polyéthylène étiré à 20°C
λ_{Cu} :Longueur d'onde de cuivre, h, k, l : indices de Miller, θ :Angle de diffraction,
$d_{(hkl)}$: Distance interréticulaire

$\lambda_{Cu} =$ 0,154 nm T_e= 20°C					
h	k	l	2θ (°)	θ (rad)	$d_{(hkl)}$ (nm)
0	0	1	19,31	0,168	0,423
1	0	1	22,12	0,193	0,383
2	0	0	23,83	0,207	0,357
2	0	1	26,52	0,231	0,289

On constate que la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$ diminue lorsque l'angle de diffraction croit.

D'après les spectres de rayons X présentés dans les figures IV.20 au IV.24, on observe que les diagrammes obtenus présentent un mélange de pics de réflexion de deux phases orthorhombique et monoclinique du polyéthylène: (110), (200), (210) (101), (001) et (020), pour des valeurs moyennes de 2θ égales respectivement : 21.65°, 24.53°, 26.19°, 26.80°, 30.50° et 36.19°.

A partir des diffractogrammes des rayons X, nous avons calculé le taux de cristallinité χ_c(tableau IV.05), ainsi que la distance interréticulaire et la dimension moyenne des cristallites perpendiculaires au plan (110) ($d_{(110)}$ et D_{110}) pour les échantillons qui ont été étiré entre 40 et 120°C (tableau IV.06).

Tableau IV.05 : différentes valeurs de taux de cristallinité χ_c en fonction de la température d'étirement T_e.
λ_{Cu} : Longueur d'onde de cuivre.

$\lambda_{Cu} = 0,154 nm$	
T_e (°C)	χ_c(%)
Non étiré	68
20	73
40	75
60	78
80	82
100	85
120	87

D'après les données du tableau IV.05, on constate que quelque soit la température d'étirement :

- le taux de cristallinité du PEHD non étiré est inférieur à celui du PEHD étiré.
- L'augmentation du taux de cristallinité χ_c avec la température d'étirement. Ceci peut être expliqué par l'orientation des cristaux.

Il est bien admis que l'étirement en fonction de la température provoque l'orientation des chaines moléculaires suivant la direction d'étirement, et par conséquent, les

lamelles cristallines s'orientent perpendiculairement à la direction d'étirement probablement à cause de l'orientation des cristaux.

Tableau IV.06 : différentes valeurs de distances interréticulaires $d_{(110)}$ et dimensions moyennes des cristallites D_{110} perpendiculaires au plan (110) en fonction de la température d'étirement T_e.
λ_{Cu} : Longueur d'onde de cuivre
h, k, l : indices de Miller
θ : Angle de diffraction

	$\lambda_{Cu} = 0,154 nm$			
T_e (°C)	2θ **(°)**	θ **(rad)**	$d_{(110)}$ **(nm)**	D_{110} **(nm)**
Non étiré	21.66	0,189	0,410	6,47
40	21.67	0.189	0.410	2,50
60	21.42	0.186	0.410	1,21
80	21.91	0.191	0.410	1,51
100	21.67	0.189	0.410	0,60
120	21.91	0.191	0.410	0,50

Selon les données du tableau IV.06, on remarque que quelque soit la température d'étirement, la distance interréticulaire $d_{(110)}$ reste inchangée pour la vitesse plus lente (50mm/mn), tandis qu'à la dimension moyenne des cristallites (D_{110}) diminue après l'étirement, sauf à 80°C on note une légère augmentation relativement à 60°C.

IV.3 Calorimétrie à balayage différentielle (DSC):

La figure IV.25 montre un thermogramme de fusion d'un échantillon de PEHD non étiré, qui a été enregistré entre 20 et 263°C avec une température et enthalpie de fusions respectivement égales à : 134,12°C et $196 J/g$, sachant que la vitesse de montée de température était de 10°C/min :

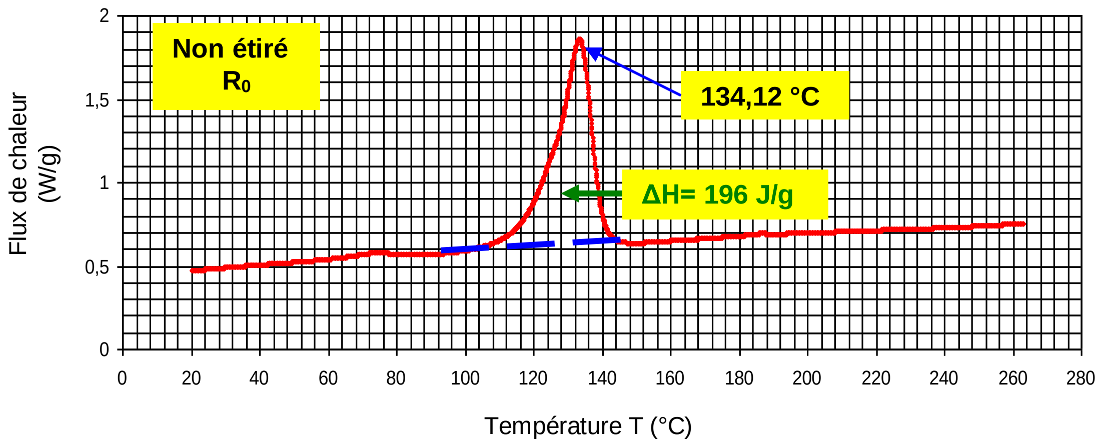


Figure IV.25 : courbe de DSC d'un PEHD non étiré

En utilisant les relations (III.04) et (III.05) (pages 87 et 88), on trouve respectivement :

- la taille de lamelle du PEHD non étiré :

$$I_{C_0} = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^0} \cdot \frac{T_f^0}{(T_f^0 - T_f)} \quad \text{.. (IV.17)}$$

Sachant que [WUNDERLICH, 1976] :

$1J = 0{,}239cal$ et

$25cal/g \rightarrow 2{,}06.10^8 \frac{J}{m^3}$

C'est-à-dire : $\Delta H^0{}_f = 292J/g = 69{,}788cal/g$

$\Rightarrow \Delta H^0{}_f = 5{,}75.10^8 J/m^3$

$\Rightarrow I_{C_0} = 4.72nm$

- Le taux de cristallinité $\chi_c = 67\%$

Les figures IV. 26 AU IV. 32 montrent des différentes courbes de DSC obtenues (avec les valeurs des températures et enthalpies de fusion $(T_f$ et $\Delta H)$ dans le domaine de températures de 20 à 160°C) pour différents échantillons qui ont été étiré sous l'influence de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante de 50mm/mn, sachant que la vitesse de montée de température était aussi de 10°C/min :

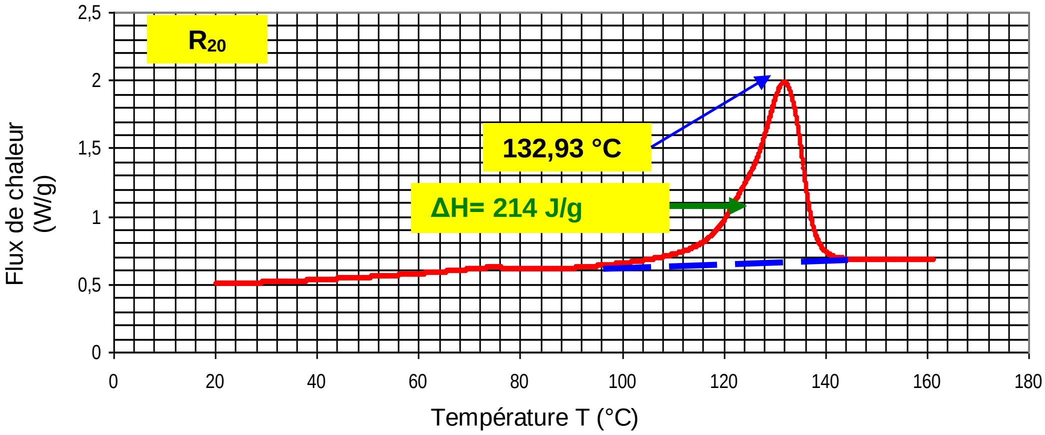


Figure IV.26 : courbe de DSC pour un PEHD étiré à 20°C

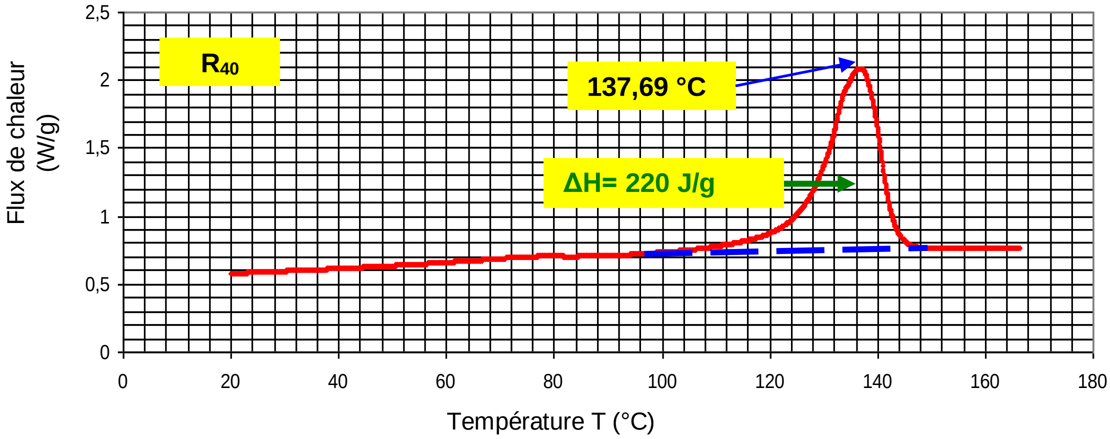


Figure IV.27 : courbe de DSC pour un PEHD étiré à 40°C

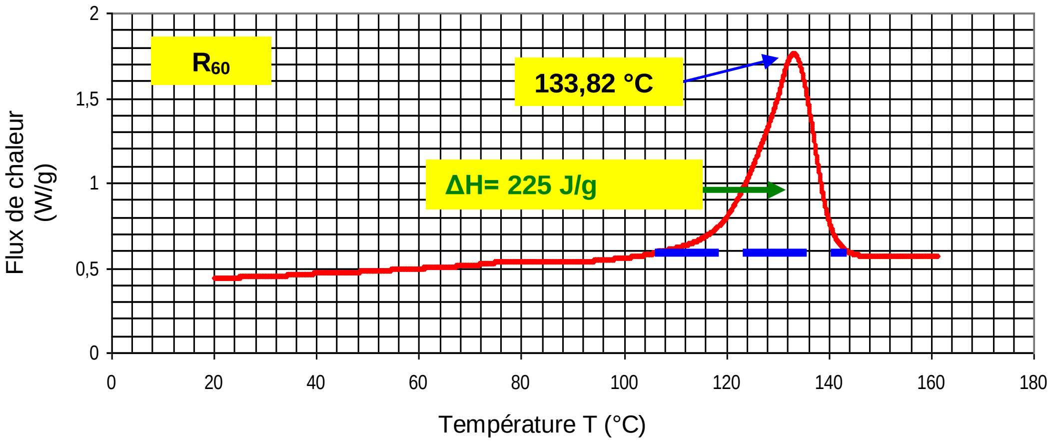


Figure IV.28 : courbe de DSC pour un PEHD étiré à 60°C

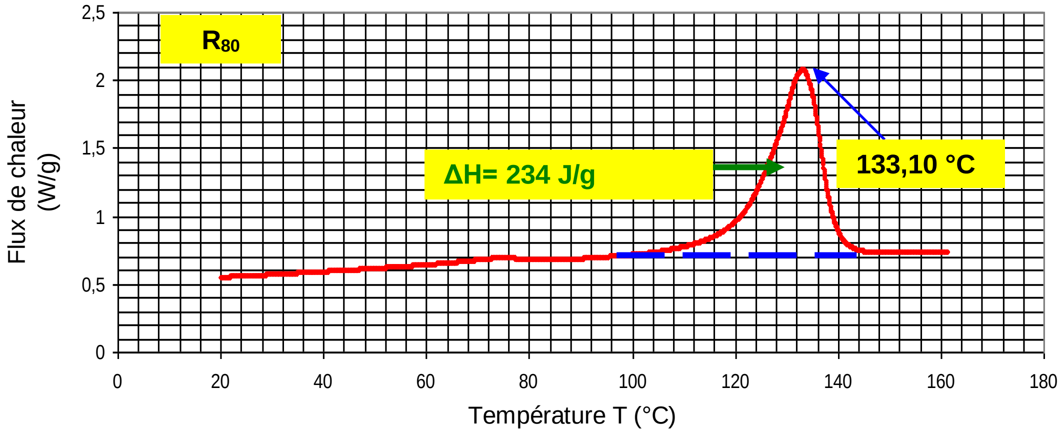


Figure IV.29 : courbe de DSC pour un PEHD étiré à 80°C

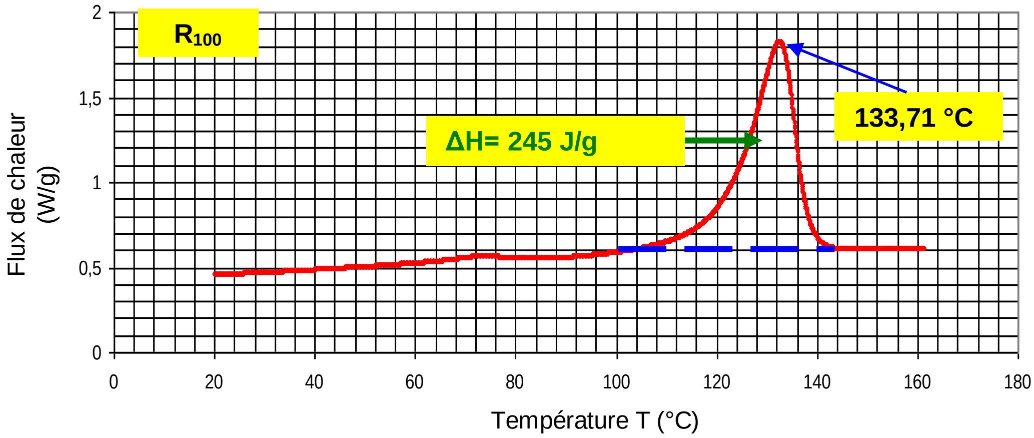


Figure IV.30 : courbe de DSC pour un PEHD étiré à 100°C

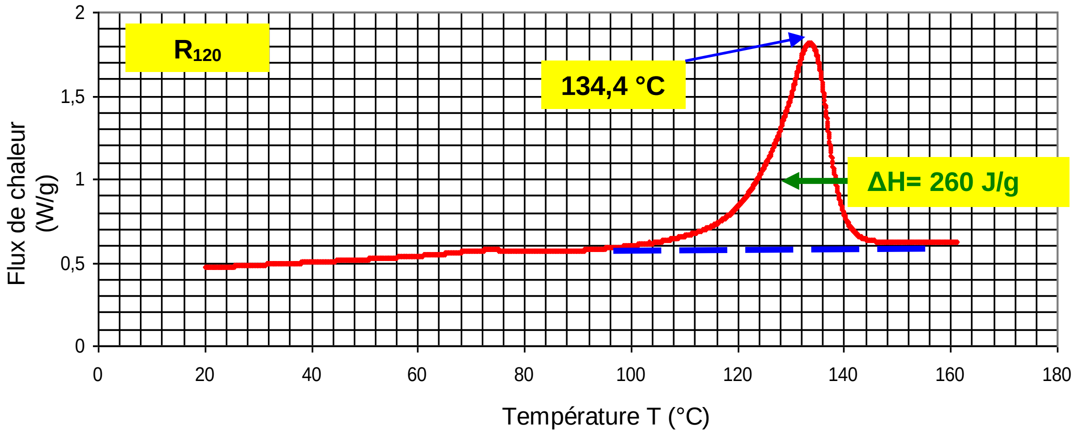


Figure IV.31 : courbe de DSC pour un PEHD étiré à 120°C

D’après les courbes obtenues sur la DSC, on remarque :

- changement de valeur de la température de fusion T_f signifiant la variation des tailles de lamelles.
- quelque soit la température d'étirement, on constate que l'enthalpie de fusion ΔH pour l'échantillon non étiré est inférieur à celui d'un échantillon étiré.
- L'augmentation de l'enthalpie de fusion ΔH en fonction de l'augmentation de la température d'étirement signifiant l'augmentation du taux de cristallinité χ_c.

Le tableau IV.07 représente les différentes valeurs de taux de cristallinité χ_c et les tailles des lamelles d'échantillons $I_C(nm)$, calculées selon les relations (III.04) et (III.05) (pages 88 et 89) :

Tableau IV.07 : Différentes valeurs calculées de taux de cristallinité χ_c et tailles des lamelles d'échantillons I_C.
T_e (°C) : Température d'étirement
T_f (°C) : Température de fusion

T_e (°C)	T_f (°C)	χ_c (%)	$I_C(nm)$
Non étiré	134.12	67	4.72
20	132.93	73	4.06
40	137.69	75	9.27
60	133.82	77	4.54
80	133.10	80	4.14
100	133.71	84	4.47
120	134.4	89	4.91

L'augmentation du taux de cristallinité χ_c peut s'expliquer par l'étirement des cristaux au cours de la traction. On remarque que la température de fusion pour l'échantillon étiré à 40°C est supérieure à celles des autres. Ceci induit une augmentation de la taille de lamelle.

L'ensemble de ces remarques est en accord avec les constatations faites lors de l'analyse de diffraction des rayons X (RX). L'étirage à haute température provoque une simple orientation des cristaux dans un mélange de phases cristallines orthorhombique et monoclinique.

Conclusion Générale & Perspectives

Conclusion Générale

Des éprouvettes du Polyéthylène à Haute Densité (PEHD) ont été soumises à la traction uniaxiale en fonction de la température et des vitesses d'étirage. Le matériau a montré des différents comportements mécaniques, se traduisant par des différentes courbes nominales (contrainte – déformation) $(\sigma_n - \varepsilon_n)$.

- En étudiant les propriétés mécaniques de ce polymère, nous avons montré l'analogie de l'effet de l'augmentation de la vitesse et la diminution de la température, qui ont un effet semblable sur le comportement de matériau avec une explication théorique à l'échelle macromoléculaire durant l'essai de traction.
- La relation entre les contraintes nominale et vraie $\sigma_v' = \sigma_n.\exp(2.\varepsilon_v)$ a donnée un bon accord avec la recherche bibliographique pour un polymère semi cristallin étiré à la traction dans son domaine caoutchoutique.
- Pour un polymère isotrope, la déformation plane homogène, plastique idéale et pour un coefficient de triaxialité $F_T = 1{,}0877$; l'application des relations de Von Mises nous a permis d'obtenir une courbe effective à 60°C pour v= 50mm/mn.
- Une modélisation multiplicative selon la loi de G'sell a donnée un bon accord avec la courbe effective pour 60°C.
- les RX (WAXS) ont montré que :

  - l'étirement à température ambiante pour une vitesse de 50mm/mn provoque une transition de phase de l'orthorhombique vers la monoclinique. Par contre l'étirage à haute température favorise l'orientation des cristaux dans un mélange de phases cristallines orthorhombique et monoclinique.

  - lors d'une augmentation de la température d'étirement pour une vitesse 50mm/mn, l'étirage induit une diminution de la dimension moyenne des cristallites (D_{110}), par contre la distance interréticulaire $d_{(110)}$ reste inchangée.
- le taux de cristallinité, calculé à partir de la diffraction des RX et de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), ont été très proches ; montrant que L'étirage induit une augmentation du taux de cristallinité.

Perspectives

Ce travail aurait pu être plus étoffé pour une étude de :

- L'évolution de la structure de PEHD en fonction de plusieurs vitesses d'étirage. Notre travail a été réalisé seulement pour une vitesse de 50 mm/mn.

- La supposition de la relation proposée entre les contraintes nominale et vraie $\sigma_v^{'} = \sigma_n \exp(2.\varepsilon_v)$ a été vérifiée pour la phase élastique et viscoélastique. Nous estimons que par similitude, si la longueur du four de l'expérimentation le permettait, la concordance de déformation homogène pour la phase de durcissement aurait été confirmée.

Références

A

[ARRIDJE, 1975]: R.G.C Arridge., Mechanics of polymer, Oxford University Press, Oxford, Great Britain, 1975.

[AGGASANT, 1993] : J.F Aggasant, Technique de l'ingénieur, référence A3655, publiée le 10 février 1993.

[ABOULFARAJ, 1995]: M. Aboulfaraj, C. G'Sell, B. Ulrich, A. Dahoun, Insitu observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope, Polymer, 36, p. 731-742, 1995.

[ADDIEGO, 2006] : F. Addiégo, Thèse de Doctorat : *« Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage »*, Institut National polytechnique De Loraine, 2006.

[ADDIEGO - 2006] : F. Addiégo, A. Dahoun, C. G'sell, and J.M. Hiver, *volume variation process of high density polyethylene during tensile and creep tests,* oil & science and technology, rev, IFP, (vol 61), p.715-724, 2006.

[AMALOU, 2006] : Z. Amalou, Thèse de Doctorat : « *Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi-rigides* », Université Libre de Bruxelles, 2006.

[ARIEBY, 2007] : R. ARIEBY, Thèse de Doctorat : « Caractérisation mécanique et modélisation thermodynamique du comportement anisotrope du polyéthylène à haute densité. Intégration des effets d'endommagement », institut national polytechnique de Lorraine, 2007.

[ANTONIOTTI, 2013] : S. ANTONIOTTI : *Chimie verte - chimie durable*, Ellipses, Paris, 2013.

[AUDUREAU, 1982] : J. Audureau, « Synthèse industrielle des polyéthylènes, Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaires », Edition Groupement français d'étude et d'application des polymères (GFP), vol. 4, p. 1-58, 1982.

[armange] : http://www.chez.com/armange/

[ALBEROLA, 1992]: N. Alberola, J.Y. Cavaille, J. Perez; Mechanical and relaxations in polyethylene. I Glass transitions of polyethylene; Europe Polymer Journal, 28, 935, 1992.

B

[BOUCHARDAT, 1879] : G. BOUCHARDAT : Action des hydracides sur l'isoprène ; reproduction du caoutchouc. C.R.Acad. Sci., 89:1117, 1879.

[BUNN, 1939]: C.W. BUNN, «Crystal structure of long- chain normal paraffin hydrocarbons"Shape" of the methylene group», Transaction of the Faraday Society, 1939, vol 35, p.482-491.

[BALTA – CALLEJA, 1970]: F.J. Balta-Calleja, A. Peterlin, Plastic deformation of polypropylene. VI. Mechanism and properties, Journal of Macromolecular Science-Physics, B4 (3), p. 519-540, 1970.

[BASSET, 1974] : D. C. Bassett, S. Block, G. J. Piermarini, J. Appl. Phys. 45, 4146, 1974.

[BUSING, 1990]: W. R. Busing, Macromolecules 23, 4608, 1990.

[BUTLER, 1995] : M.F. Butler, A.M. Donald, W. Bras, G.R. Mant, G.E. Derbyshire, A.J. Ryan, A real time simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering study of in-situ deformation if isotropic polyethylene, Macromolecules, 28, p. 6283-6293, 1995.

[BROOKS, 1999]: N.W.J. Brooks, R.A. Duckett, I.M. Ward, Effects of crystallinity and stress state on the yield strain of polyethylene, Polymer, 40, p. 7367-7372, 1999.

[BOUREGHDA, 2006] : H. BOUREGHDA, mémoire de Magister : « *Etude de l'influence de la mise en forme sur la cristallisation et les propriétés physiques des polymères* » ; Université Hadj Lakhdar, Batna ; 2006.

[BERRANEM, 2010] : M. Berranem, Mémoire de Magister « *Etude du vieillissement sur les propriétés physiques et mécaniques du polyéthylène à basse densité (PEBD)* », Université d'Annaba, 2010.

[BLAISE, 2011] : A. BLAISE, Thèse de Doctorat : « *Caractérisation microstructurale d'un PEHD semi cristallin déformé, par tomographie X et diffusion de lumière polarisée* », université de Nancy, 2011.

[BABA Ahmed, 2014] : N. BABA Ahmed, Thèse de Doctorat : « *Etude sur le comportement énergétique et en endommagement d'un film en polymère - application : dispositifs a effet de serre* », Université de Tlemcen, 2014.

[Blaine, 2014]: RL. Blaine, Thermal Application Note, Polymer Heats of Fusion, TA Instruments, NewCastle, USA, 2014.

[BOTTIN, 2014] : M.F. Bottin, Les Polyoléfines, Centre de Formation de la Plasturgie, Dijon, le 1er Juillet 2014.

C

[CHARDONNET, 1889]: H. DE CHARDONNET: "Process of dyeing artificial silk", US Patent 410,404, 1889.

[CRUM, 1967]: N.G. Mac Crum, B.E. Read, G. Williams; Anelastic and dielectric effects in polymer solids; Wiley, New York, p353-376, 1967.

[COULON, 1998] : G. Coulon, G. Castelein, C. G'sell, Scanning force microscopic investigation of plasticity and damage mechanisms in PP sphérolites under simple shear, Polymer, 40, p. 95 - 110, 1998.

[CARREGA, 2000]: M. Carrega, E. Coll. « Matériaux industriels – Matériaux polymères », Dunod, Paris, France, 2000.

[CASTAGNET, 2000]: S. Castagnet, J.L. Gacougnolle, P.Dang, Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained a polyvinylidene fluoride (PVDF), J. Mater. Sci., A276, p.152-159, 2000.

[COLLIN, 2001] : X COLLIN, Thèse de Doctorat « *Modélisation Cinétique de la Thermo oxydation de Matériaux Polymères et Composites à Hautes Performances thermomécaniques* », ENSAM, 2001.

[CANGEMI, 2002] : L. CANGEMI, Y. MEIMON, Une approche méso-macro continue pour la modélisation du comportement des polymères semi-cristallins à usage structural, Mécanique & Industries, 3, p. 557-570, 2002.

[CAZENAVE, 2005] : J. CAZENAVE, Thèse de Doctorat : « *Sur le compris rigidité/durabilité du Polyéthylène haute densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation* », Lyon, France ; Mai 2005.

[CONGIERAS, 2005] : A. CONGIERAS, Thèse de Doctorat : « *Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le composte*», Université de Reims Champagne Ardenne, 2005.

[Conso globe]: www.consoglobe.com

[CHELLOUFI, 2007]: T. CHELLOUFI, Thèse de Doctorat : « étude microstructurale et phénomènes de relaxations dans le poly (fluorure de vinylidène) PVDF », université Badji Mokhtar Annaba, 2007.

[CHAUDEMANCHE, 2013] : S. CHAUDEMANCHE, Thèse de Doctorat «*Caractérisation in situ de l'endommagement volumique par spectroscopie RAMAN et rayons X de différents polypropylènes déformés en traction uniaxiale* », université de Lorraine, 2013.

D

[Dorlot, 1986]: J.M. Dorlot; J.P. Bailon et J. Masounave, « Des matériaux », Ecole Polytechnique de Montréal; 1986.

[DAHOUN, 1992] : A. DAHOUN, Thèse de Doctorat : « *Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple* », INPL, 1992.

[DETREZ, 2008]: P. Détrez, Thèse de Doctorat : « *Nano mécanismes de déformation des Polymères Semi-Cristallins : Etude In Situ par Microscopie à force atomique et modélisation* », université de Lille, 2008.

[DOUMINGE, 2010]: L. DOUMINGE, Thèse de Doctorat « *Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence* », Université de La Rochelle, 2010.

[DEVILLIERS, 2011] : C. DEVILLIERS, Thèse de Doctorat : « *Dégradation chimique du PE et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage : Application à la durabilité d'une canalisation sous pression* », École nationale supérieure des mines de Paris, 2011.

E

[EHRENSTEIN, 2000] : G. W. Ehrenstein, F. Montagne ; « Matériaux Polymères : Structure, propriétés et applications » ; Hermès science publications, 2000.

[ecoroute] : http://ecoroute.uqcn.qc.ca/educ/etiquettes.htm

F

[FISCHER, 1963]: E. W. FISCHER, R. LORENZ. Kolloid - Z. Polymere 189, 1963.

[FRIEDRICH, 1983] : K. Friedrich, Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics, Advances in Polymer Science, Crazing in polymers, 52/53, Edited by Kausch, H.H., Springer-Verlag (Berlin-Heidelberg, Germany), p. 225-274, 1983.

[FERRANDEZ, 1987] : P. FERRANDEZ, Thèse de Doctorat : *« Adaptation de l'essai de Bipoinconnement à l'étude des polymères - Influence des conditions de cristallisation sur le comportement rhéologique et tribologique d'un Polyéthylène haute densité* », ENSMP, 1987.

[FOND, 2002] : C. Fond, C. G'Sell, Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés, Mécanique et Industries, 3, p. 431-438, 2002.

[FU, 2003]: Q. Fu, Y. men and G. Strobl, A molecular mass induced transition in the yelding proprieties of linear polyethylene, Polymer, 44(6), p.1941-1947, 2003.

[Fibers, 2005]: FIBRES et TEXTILES in Eastem Europe October/December 2005, Vol. 4(52).

[FERHOUM, 2012] : R. FERHOUM, Thèse de Doctorat : « *Etude expérimentale et modélisation numérique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique* », université Mouloud Mammeri de Tizi- ouzo, 2012.

G

[GOODYEAR, 1844]: Charles GOODYEAR: Goodyear, c., juin 1844.

[Ghijsels, 1980]: A. Ghijsels, F. Waals, Differential scanning calorimetry: a powerful tool for the characterization of thermoplastics, Polymer Testing, 1, p 149-160, 1980.

[G'SELL, 1988] : C. G'SELL ; « Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides » ; Revue Phys. Appl, pp. 1085-1101, 1988.

[G'SELL, 1994]: C. G'sell, A. Dahoun, "*Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation".* Mater. Sci. and Eng., A175, p.183-199, 1994.

[Gaucher-Miri, 1995] : V. Gaucher-Miri, Thèse de Doctorat : « Etude de la plasticité des polyéthylènes en traction uniaxiale », Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995.

[GHERARDI, 1998] : B. GHERARDI, thèse de Doctorat : « Organisation multi échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique ». Université d'Orléans, 160, 1998.

[G'SELL, 2002]: C. G'Sell, A. Dahoun, J.M. Hiver, F. Addiégo, « Compétition des mécanismes de cisaillement plastique et d'endommagement dans les polymères solides en traction uniaxiale », p 1-5, Matériaux 2002.

[G'SELL, 2005]: C. G'Sell, « Matériaux polymères et composites : de la Recherche à l'Industrie », 2005.

[GHAFOOR, 2016]: B. Ghafoor, M. Sajjad Mehmood, U. Shahid, M. A. Baluch, T.Yasin, Influence of γ-ray modified MWCNTs on the structural and thermal properties of high-density polyethylene, Radiation Physics and Chemistry, PII: S0969-806X(16)30114-1S, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.04.004, 2016.

H

[HERT, 1982] : M. Hert, « Propriétés physiques et mécaniques des polyéthylènes, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires », Edition Groupement français d'étude et d'application des polymères (GFP), vol. 4, p. 59-100, 1982.

[HAUDIN, 1991] : J. M. HAUDIN, Relation mise en forme – morphologies cristallines dans les procédés. CEMEF, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1991.

[HAUDIN, 1995] : J.M HAUDIN, Introduction à la mécanique des polymères*, chapitres « structure et morphologies des polymères semi cristallins* », Ed. INPL-MECAMAT-GFP-APPLORFIRTECH, 1995.

[HAMOUDA, 2000] : H. B. H. HAMOUDA, Thèse de Doctorat : « Endommagement et fissuration en fluage de Polyéthylène extrudé: approche globale -approche locale », ENSMP, 2000.

[HALARY, 2008] : J.L. Halary, F. Lauprêtre et L. Monnerie, *« Mécanique des Matériaux Polymères* » Edition Belin, Collection Echelles, Paris, 2008.

[HACHOUR, 2014] : K. HACHOUR, Thèse de Doctorat : « *Contribution à l'élaboration d'un critère de plasticité pour le PEHD* », université MOULOUD MAMMERI de Tizi-Ouzou ; 2014.

[HY, 2016]: P. Hu, P- Pan Zhao, G-Wei Zhang, X-Hong Wang, Thermal properties of ^{60}Co irradiated crosslinked high density polyethylene, Solar Energy Materials & Solar Cells, 149, p. 55–59, 2016.

I

[ISHICAWA, 1990]: M. Ishicawa and I. Narisawa, crazing in semicrystalline thermoplastics, Advances in polymer science, 91/92, p.353-391, 1990.

J

[JACCODINE, 1955] : R. Jaccodine, Nature, V 176, p. 305, 1955.

K

[KELLER, 1955]: A. Keller, J.R.S. Waring, J. Polym. Sci, V17, p. 447, 1955.

[KELLER, 1968]: A. KELLER. Polymers Crystals. Volume 31, Institute of Physical Society, London, UK, 1968.

[KELLER, 1971]: A. Keller, D.P. Pope, Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene, Journal of Materials Science, 6, p. 453-478, 1971.

[Kaufman, 1973]: Kaufman W.E., Schultz J.M., Lamellar and interlamellar structure in melt-crystallized polyethylene, Journal of Materials Science, 8, p. 41-46, 1973.

[Kramer, 1983]: E.J. Kramer, "Microscopic and molecular fundamentals of crazing", *in* « Crazing in polymers », Ed. by H.H Kausch, Advances in Polymer Science, vol. 52/53, Springer-Verlag, Berlin, p.1-56, 1983.

[KAUSCH, 1999]: H.H. Kaush, et al, *Crazing in semicristalline thermoplastics*, Journal of macromolecular science, part B-physics, 1999, B38 (5-6).

L

[LUCERO, 1986] : M. LUCERO, Thèse de Doctorat : « *Etude des instabilités d'étirage dans des films minces de poly (téréphtalate d'éthylène glycol)»*, Nancy, 1986.

[LEUNG, 1988]: W.P. Leung, C.L. Choy, Q. Zongneng, W. Renje, Mechanical anisotropy in oriented linear polyethylene of various crystallinities, Journal of Applied Polymer Science, 36, p.1305-1324, 1988.

[LI, 2001]: D. Li, H. Garmestani, S. R. Kalidindi, R. Alamo, "*Crystallographic texture evolution in high density polyethylene during uniaxial tension"*. Polymers, 42, p. 4903-4913, 2001.

[LAFARGE, 2004]: M. LAFARGE, Thèse de Doctorat : « *Modélisation couplée comportement endommagement et critères de rupture dans le domaine de la transition du PVDF* », école des mines de Paris, 2004.

[Luyt, 2007]: A.S. Luyt, V.G. Geethamma, Effect of oxidized paraffin wax on the thermal and mechanical properties of linear low-density polyethylene–layered silicate nanocomposites, Polymer Testing 26/4 (2007) 461-470.

[LABED, 2012] : A. LABED, Mémoire de Magister : « *Caractérisation Morphologique et Mécanique du Polyéthylène Semi Cristallin Extrudé* », université Badji Mokhtar Annaba, 2012.

[LATTAPY, 2014] : thèse de Doctorat : « *étude de COV issus de la dégradation thermique et oxydative de matériaux polymères* », université Paris sud, 2014.

M

[MANDELKERN, 1955]: L. MANDELKERN, Crystallization kinetics in high polymers, II: Polymer-Diluent mixtures. J. Appl. Phys., 26, p.443-451, 1955.

[MONASSE, 1996] : B. Monasse, Les théories de la cristallisation des polymères, Annales de chimie Science des Matériaux, 15, 173-220,1996.

[MENGUY, 1997] : C. MENGUY, "Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides", Techniques de l'ingénieur, D 2310, D2II, 1997.

[Maity, 2008] : J. Maity, C. Jacob, C.K. Das, S. Alam, R.P. Singh, Homocomposites of chopped fluorinated polyethylene fiber with low-density polyethylene matrix, Materials Science and Engineering A 479/1-2, p. 125-135, 2008.

N

[NORTON, 1984]: D.R. Norton, A. Keller, On the morphology of blends of linear and branched polyethylene, Journal of Materials Science, 19, p.447-456, 1984.

[NITTA, 1999]: K.H Nitta, M. Takayanagi, Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic polypropylene", Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 37, p. 357-368, 1999.

[NITTA, 2000]: K.H Nitta, M. Takayanagi, Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellarcluster model, Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics, 38, p. 1037-1044, 2000.

P

[PETERLIN, 1969]: A. Peterlin, Plastic deformation of polyethylene by rolling and drawing, Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 233, p.857-862, 1969.

[PETERLIN, 1970] : A. Peterlin, F.J. Balta-Calleja, Diffraction studies of plastically deformed polyethylene, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 242, p. 1093-1102, 1970.

[PETERLIN, 1971]: A. PETERLIN, Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene, Journal of materials science, 6(6), p.490-508, 1971.

[Plastoc]: Recyclage 03 htm.plastoc.

[plastics Europe]: www.plasticseurope.org

[plastics converters] : www.plasticsconverters.eu

[PETERMANN, 1978]: J. Petermann, J.M. Schultz, "*Lamellar separation during the deformation of high-density polyethylene"*, *J*. Mater. Sci., 13(1), p. 50-54, 1978.

[PEGORETTI, 2000]: A. Pegoretti, M. Ashkar, C. Migliaresi, G. Marom, Relaxation processes in polyethylene fibre-reinforced polyethylene composites, Composites Science and Technology, 60, 1181-1189, 2000.

[PAWLAK, 2007]: A. PAWLAK, "*Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene"*. Polymers, V 48, p.1397-1409, 2007.

R

[RODRIGUEZ, 1982]: F. RODRIGUEZ, *Principes of polymer systems*, Mc Graw-Hill Chemical Engineering Serie, Washington, 1982.

[RAULT, 2002] : J. Rault**,** Les polymères solides, Edition CEPADUES, Toulouse, France, 2002.

[RUTOT, 2004] : D. RUTOT et P. DUBOIS : « Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ? », *Chim. Nouv.*, 22(86): 66–74, 2004.

[RONCIN, 2011]: A. RONCIN, Thèse de Doctorat : « *Étude de la modification des propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires par ingénierie moléculaire. Vers le contrôle des propriétés adhésives de matériaux autocollants* », Université de PAU et des Pays de l'Adour, 2011.

S

[Société chimique de france] : www.societechimiquedefrance.fr

[SCHLESINGER; 1953]: W. Schlesinger, H.M. Leeper, J. Polym. Sci. , V 36, p. 552, 1953.

[SETO, 1968]: T. SETO, T. Hara, K. Tanaka, Japanese J. Phys. 48, 282, 1968.

[SCHULTZ, 1974]: J.M. Schultz, Polymer materials science, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1974.

[SIROTKIN, 2001]: R.O. Sirotkin, N.W. Brooks, The dynamic mechanical relaxation behaviour of polyethylene copolymers cast from solution, Polymer, 42, 9801-9808, 2001.

T

[Teare, 1957]: P. W. Teare, D. R. Holmes, J. Polym. Sci. 24, 496, 1957.

[TROTIGNON, 1996] : J.P. Trotignon., J. Verdu, A. Dobracginsky, M. Piperaud, « Précis de matières plastiques », Edition Nathan, Paris, France, 1996.

[TIJISSEN, 2000]: M.G.A. Tijssen, E. Van der Giessen, L.J. Sluysa, Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing, International Journal of Solids and Structures, 37, p. 7307-7327, 2000.

V

[VERDU, 1980] : J. VERDU, "Vieillissement physique", Techniques de l'ingénieur, 1980.

W

[WILLIAMS, 1860]: C. Greville WILLIAMS: On isoprene and caoutchine. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 150: p.241–255, 1860.

[Ward, 1971]: I.M. Ward, Mechanical properties of solid polymers, John Wiley & Sons, London, Great Britain, 1971.

[**Wunderlich, 1973]:** B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Volume 1: Crystal structure, morphology, defects, Academic Press, New York, (1973).

[**Wunderlich, 1976]:** B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Volume 2: Crystal nucleation, growth, annealing, Academic Press, New York, 1976.

Y

[Yeh, 2000] : J.T Yeh., S.S Chang., H.T.Yao, K.N. Chen, W.S. Jou (2000) The permeation resistance of polyethylene, polyethylene/polyamide and polyethylene/modified polyamide blown tubes against unleaded gasoline, Journal of Materials Science 35, p-1321-1330, 2000.

[Yezza, 2001] : A. Yezza, mémoire en science appliquée : « *Résistance à la fissuration sous contraintes des soudures des géomembranes Polyéthylène haute densité* », école polytechnique de Montréal ; juin 2001.

Z

[ZHURKOV, 1975]: S.N Zhurkov and V.S Kuksenko, the micromechanics of polymer fracture, International Journal of Fracture, 11(4), p.629-639, 1975.

[ZINET, 2010] : M. ZINET, Thèse de Doctorat : « *Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques* », Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon.

[ZEGGAI, 2014] : H. ZEGGAI, mémoire de Master : « *Etude de la fissuration des canalisations en polyéthylènes haute densité* », Université Mohamed BOUDIAF, Oran, 2014.

<u>ANNEXES</u>

Relation entre $\sigma_v^{'}$ et σ_v :

Nous avons les relations mathématiques présentées ci après :

Pour $x, y \in \Re$, ou $\Re$ est l'ensemble de nombres réels :

$$\exp(x+y)=\exp(x).\exp(y)$$

$$\exp(\ln(x))=x$$

Dans notre cas : $x=y$

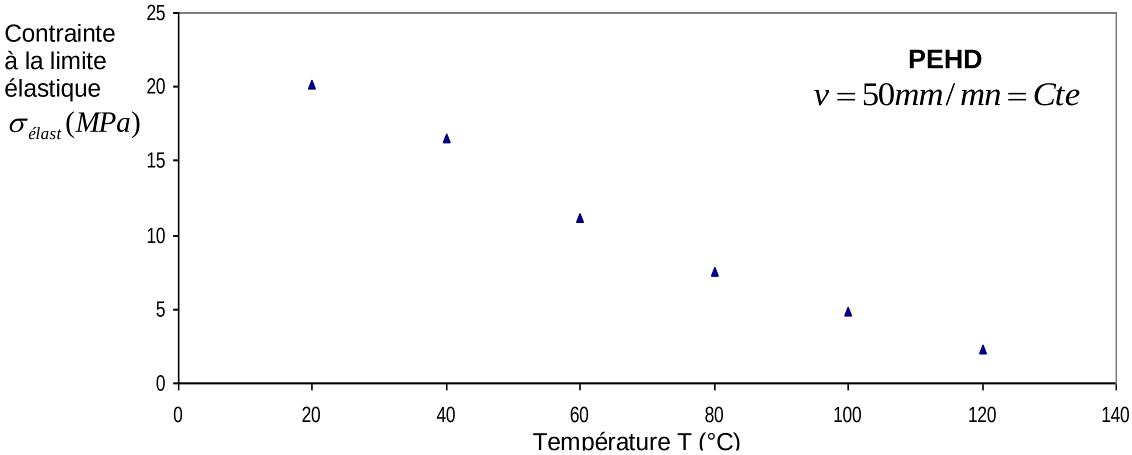
$\sigma_v^{'}=\sigma_n \exp(2\varepsilon_v)=\sigma_n \exp(\varepsilon_v+\varepsilon_v)$ et :

$\sigma_v=\sigma_n(1+\varepsilon_n)$, $\varepsilon_v=\ln(1+\varepsilon_n)$.

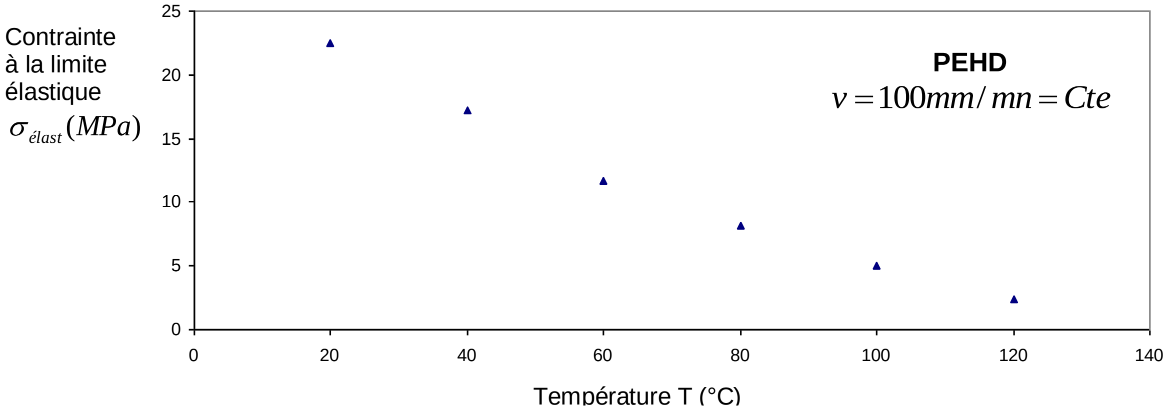
$$\sigma_v^{'}=\sigma_n \exp(\varepsilon_v).\exp(\varepsilon_v)=\sigma_n\left[\exp(\varepsilon_v)\right]^2=\sigma_n\left[\exp(\ln(1+\varepsilon_n))\right]^2=\sigma_n(1+\varepsilon_n)^2$$

$$\Rightarrow \sigma_v^{'}=\sigma_v\ (1+\varepsilon_n).$$

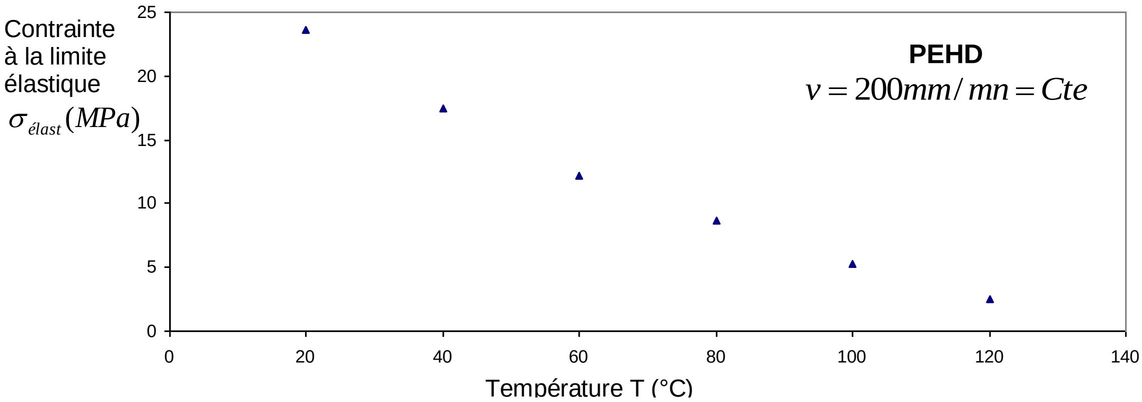
- **Variation de la contrainte à la limité élastique $\sigma_{élast}(MPa)$:**



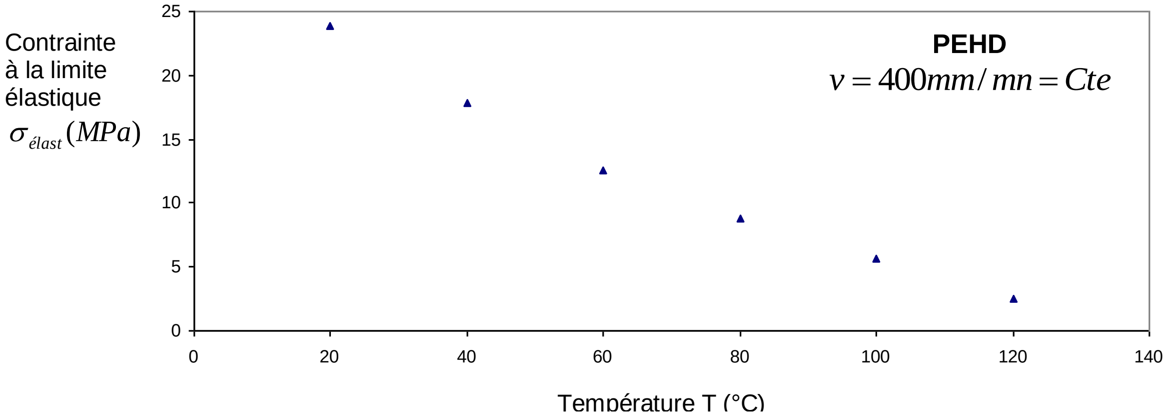
Annexe 01: variation de la contrainte à la limite élastique $\sigma_{élast}(MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 50mm/mn$



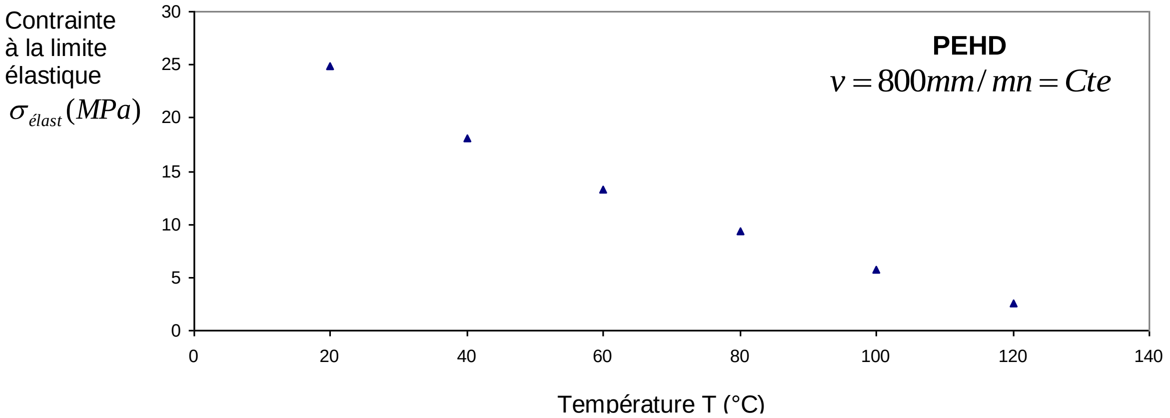
Annexe 02: variation de la contrainte à la limite élastique $\sigma_{élast}(MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 100mm/mn$



Annexe 03: variation de la contrainte à la limite élastique $\sigma_{élast}(MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 200mm/mn$

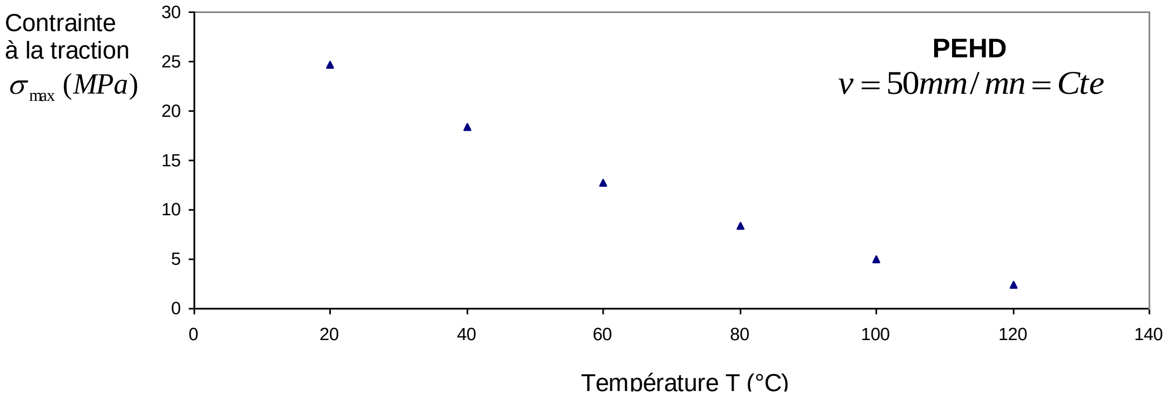


Annexe 04: variation de la contrainte à la limite élastique $\sigma_{élast}(MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 400 mm/mn$

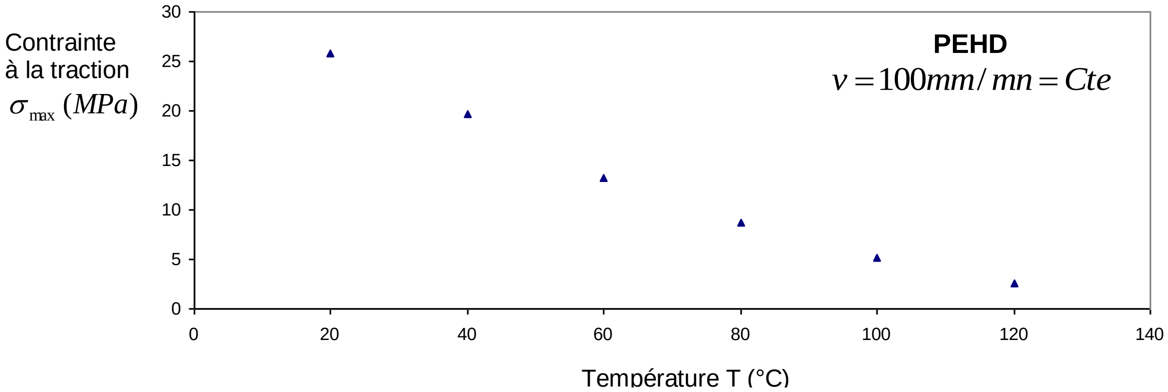


Annexe 05: variation de la contrainte à la limite élastique $\sigma_{élast}(MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 800 mm/mn$

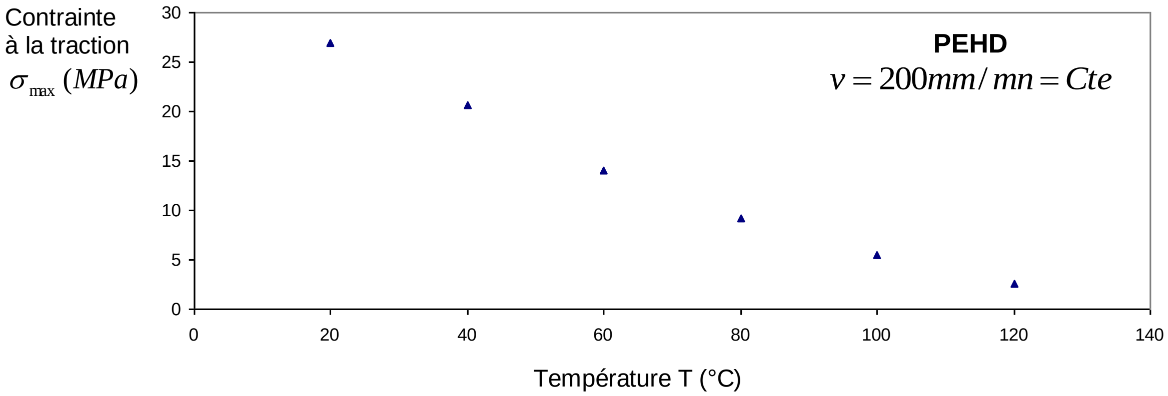
- **Variation de la contrainte à la traction $\sigma_{max}(MPa)$:**



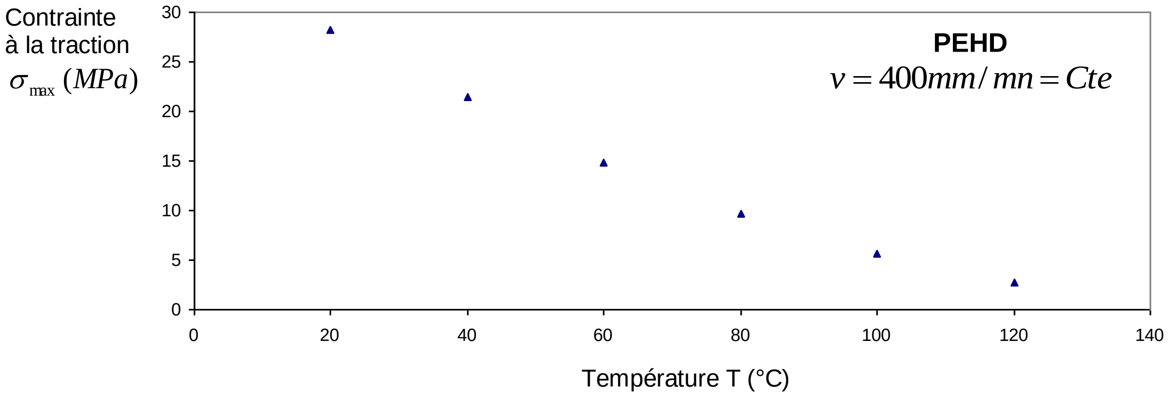
Annexe 06: variation de la contrainte à la traction $\sigma_{max}(MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 50 mm/mn$



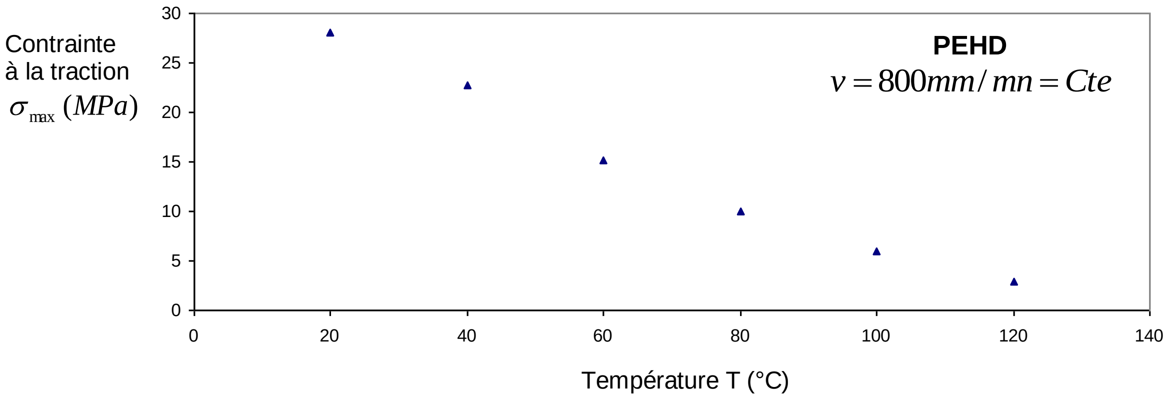
Annexe 07: variation de la contrainte à la traction σ_{max} (MPa) en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 100 mm/mn$



Annexe 08: variation de la contrainte à la traction σ_{max} (MPa) en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 200 mm/mn$

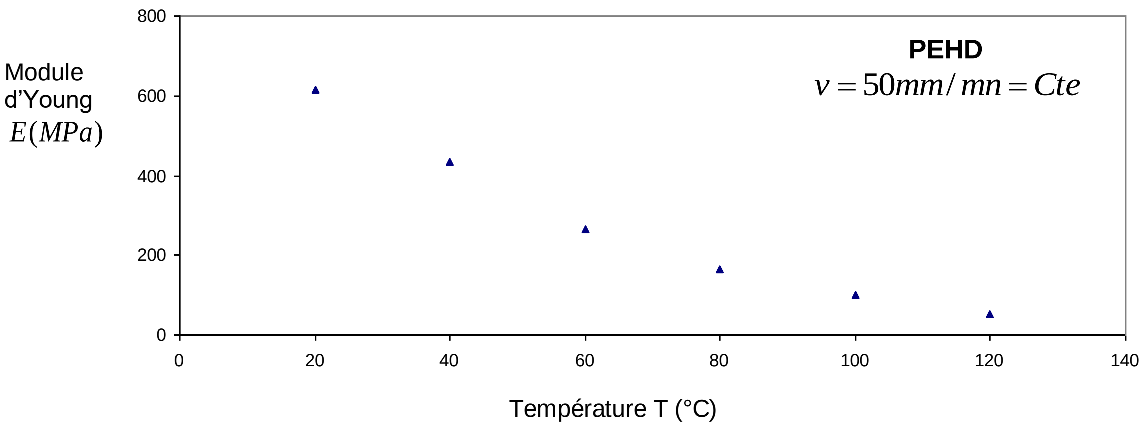


Annexe 09: variation de la contrainte à la traction σ_{max} (MPa) en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 400 mm/mn$

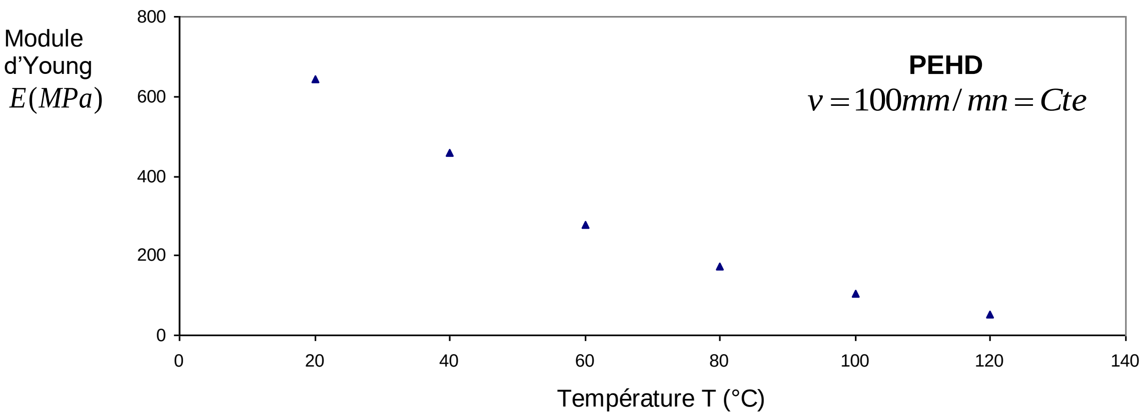


Annexe 10: variation de la contrainte à la traction $\sigma_{max}\ (MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 800 mm/mn$

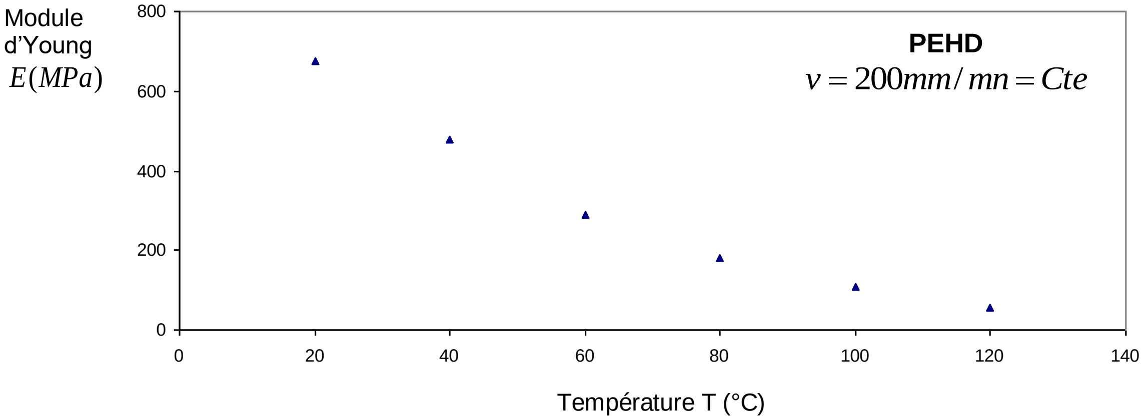
- **Variation de module d'Young $E(MPa)$:**



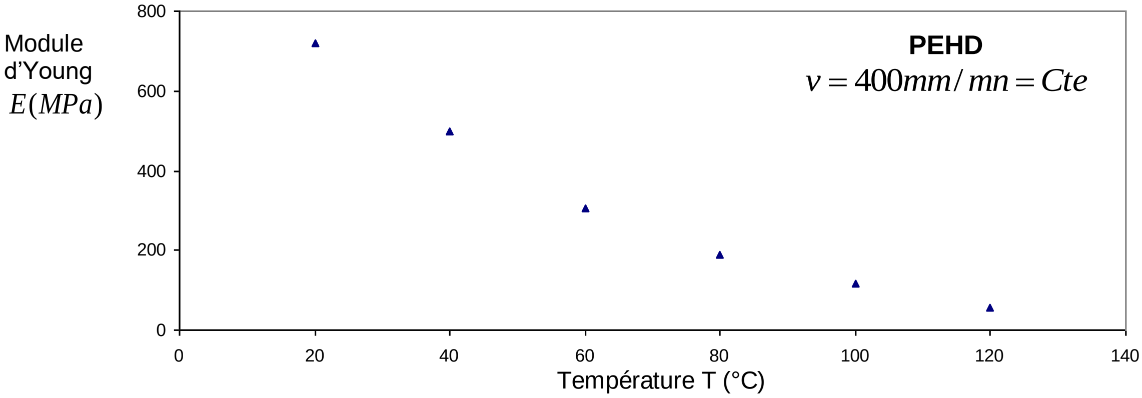
Annexe 11: variation de module d'Young $E(MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 50 mm/mn$



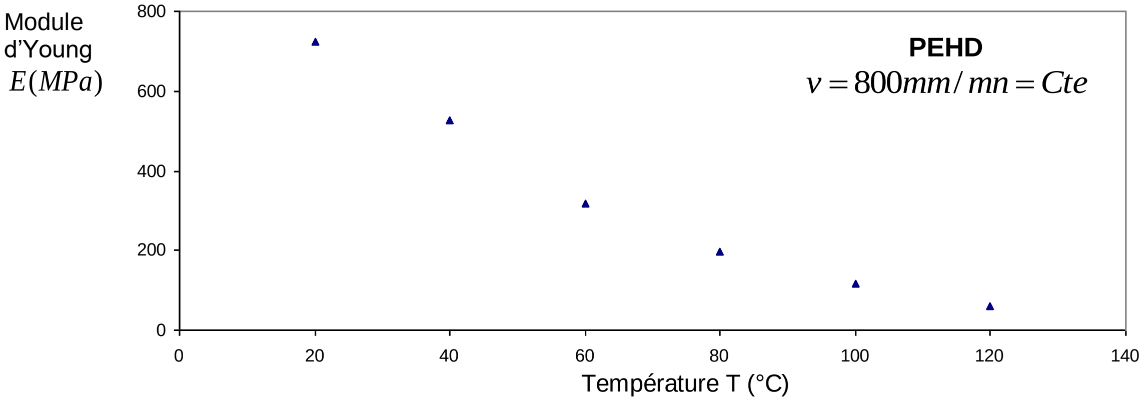
Annexe 12: variation de module d'Young $E(MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 100 mm/mn$



Annexe 13: variation de module d'Young $E(MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 200mm/mn$

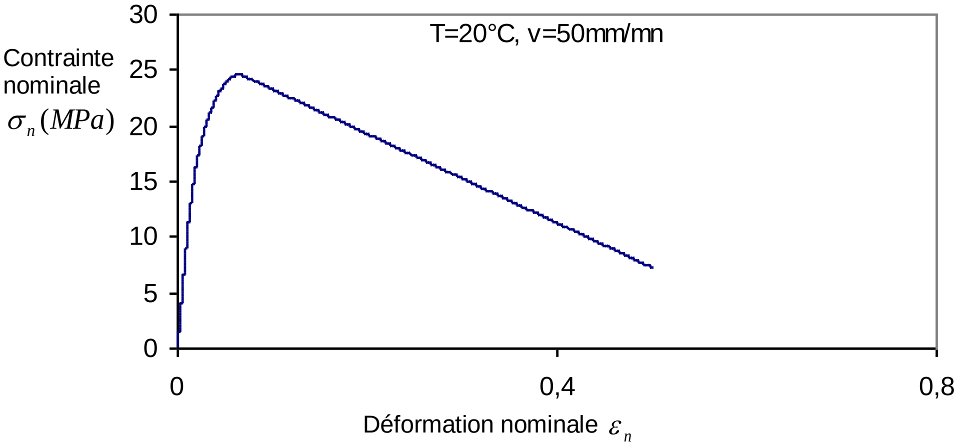


Annexe 14: variation de module d'Young $E(MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 400mm/mn$

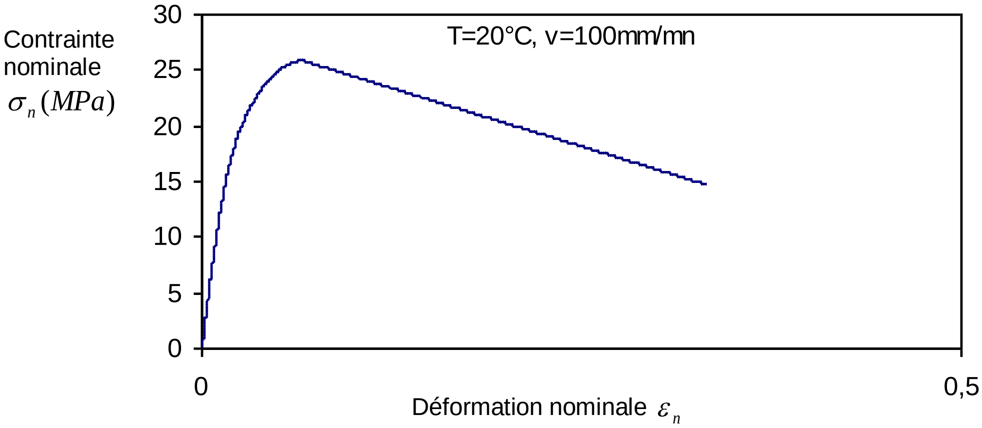


Annexe 15: variation de module d'Young $E(MPa)$ en fonction de la température de 20 à 120°C pour une vitesse d'étirage constante $v = 800mm/mn$

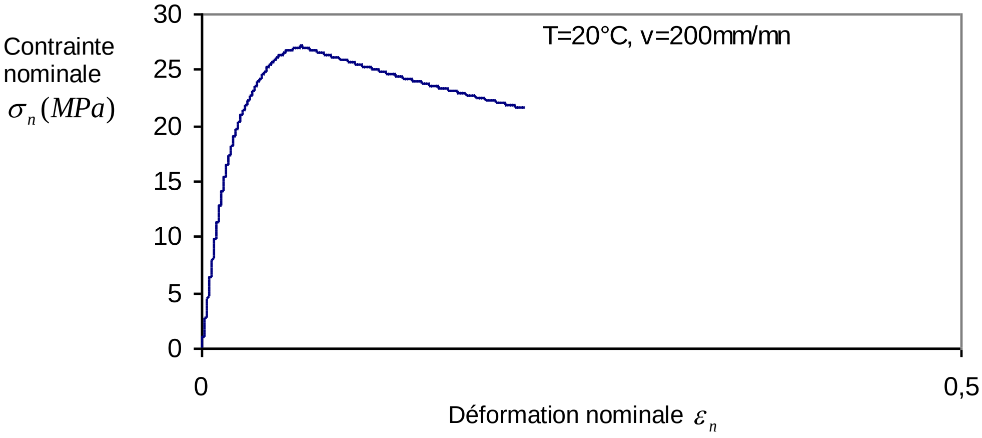
- **différentes courbes nominales à T= 20°C :**



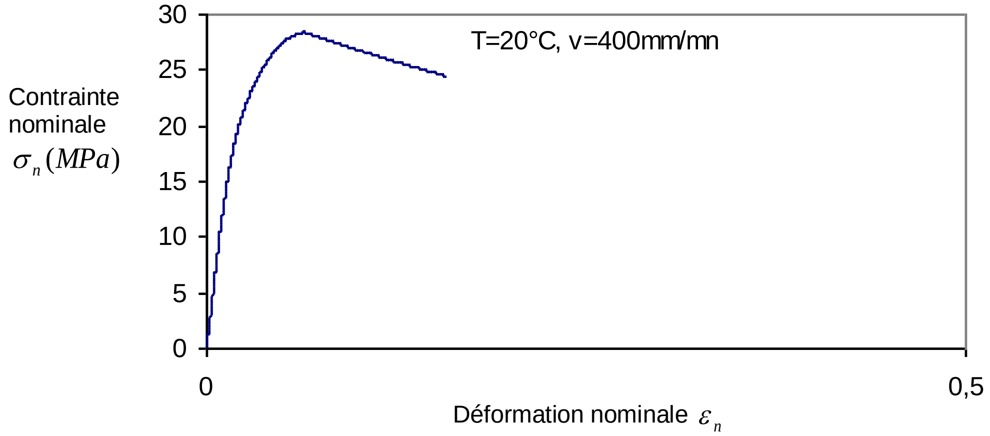
Annexe 16: Courbe nominale de traction du PEHD à T=20°C et $v = 50 mm/mn$



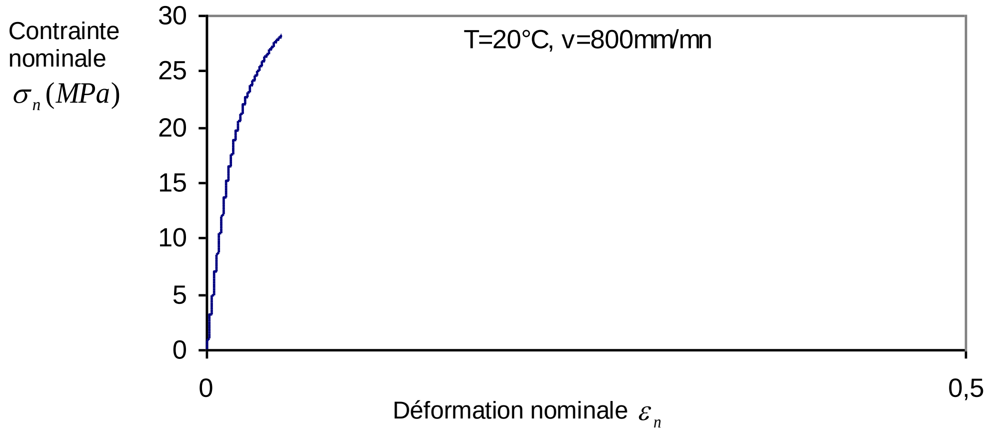
Annexe 17: Courbe nominale de traction du PEHD à T=20°C et $v = 100 mm/mn$



Annexe 18: Courbe nominale de traction du PEHD à T=20°C et $v = 200 mm/mn$

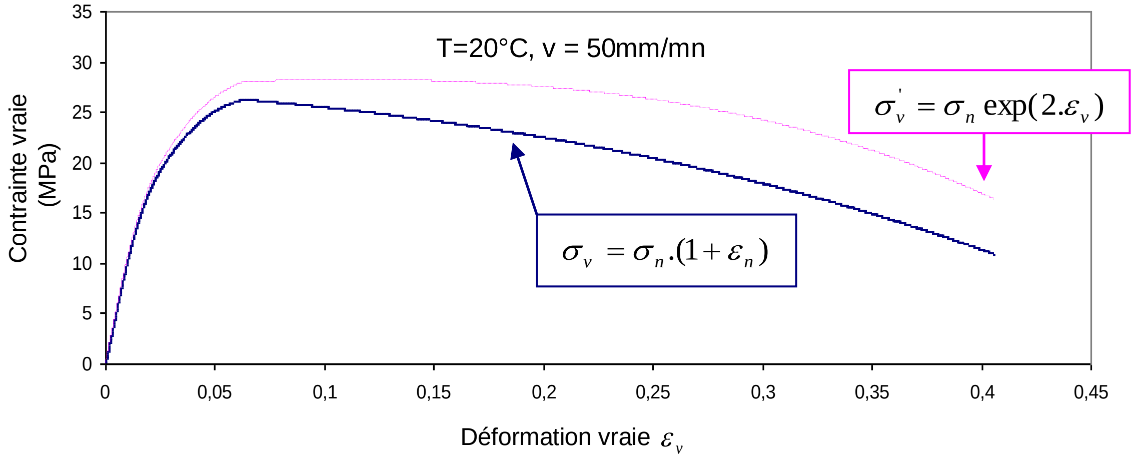


Annexe 19: Courbe nominale de traction du PEHD à T=20°C et $v = 400 mm / mn$

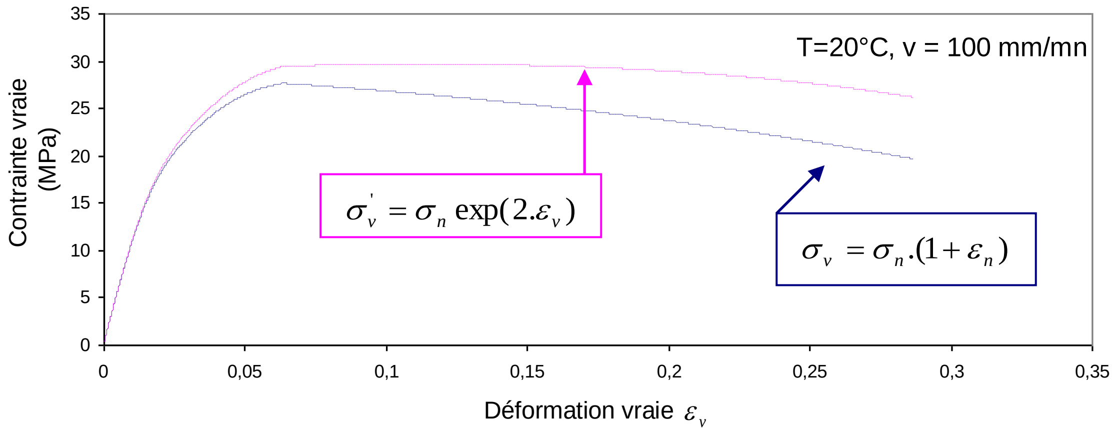


Annexe 20: Courbe nominale de traction du PEHD à T=20°C et $v = 800 mm / mn$

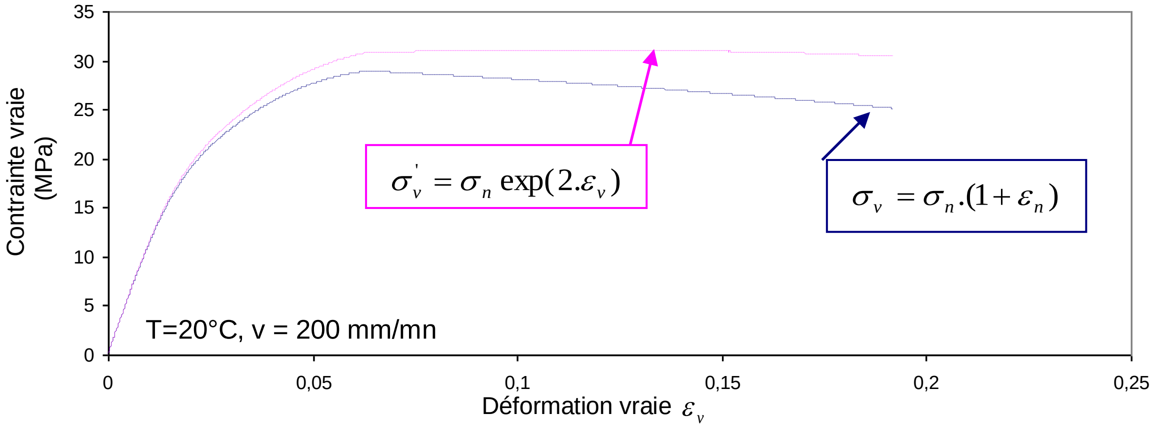
- **différentes courbes vraies à T= 20°C :**



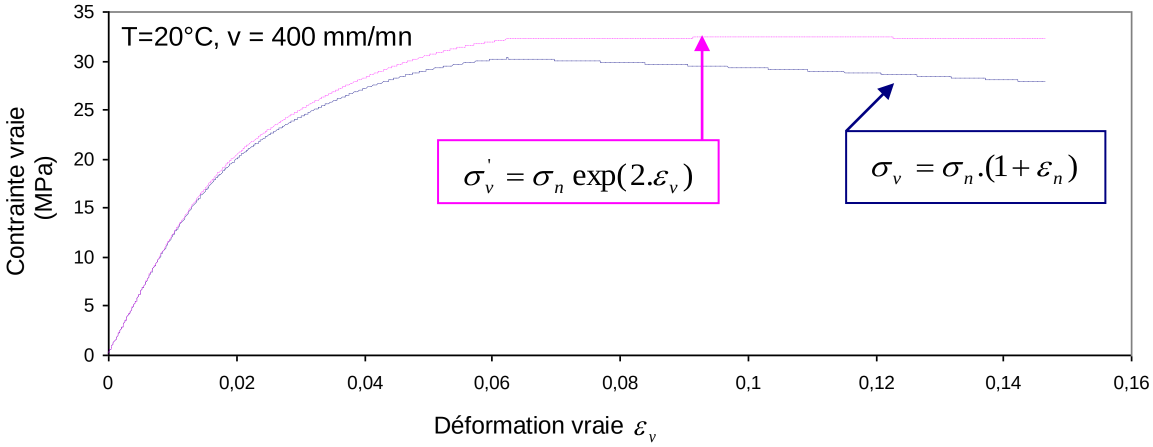
Annexe 21: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=20°C et v=50mm/mn, obtenues suivant deux formules différentes.



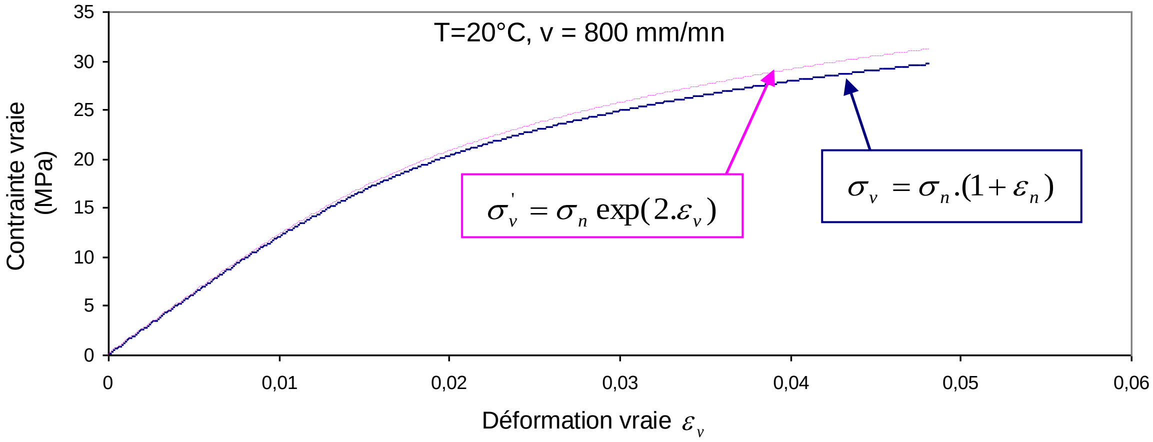
Annexe 22: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=20°C, v=100 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.



Annexe 23: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=20°C, v=200 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

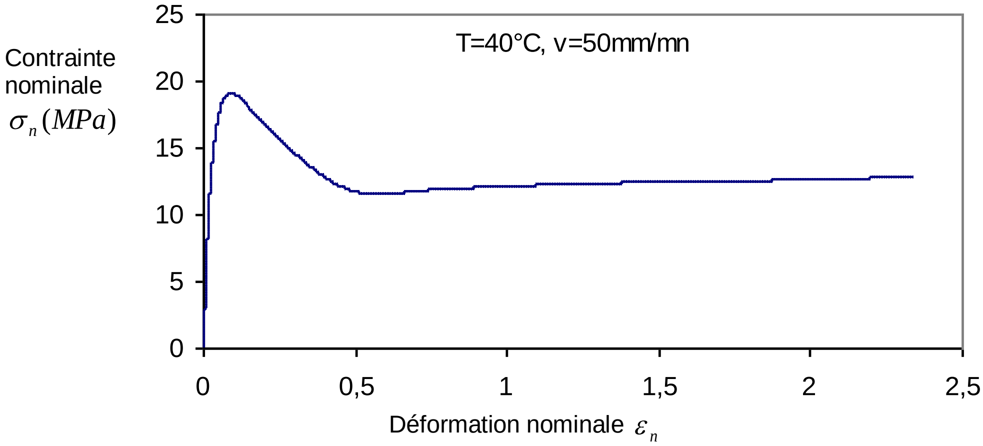


Annexe 24: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=20°C, v=400 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

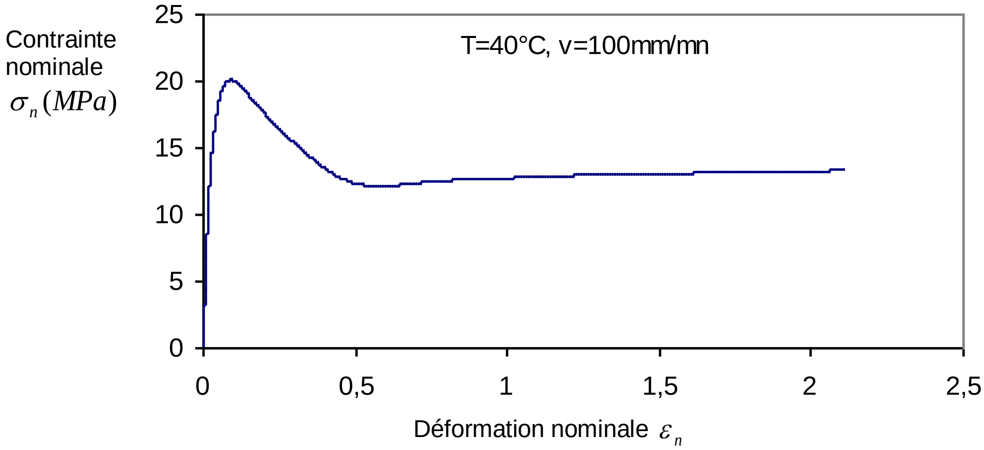


Annexe 25: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=40°C, v=800 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

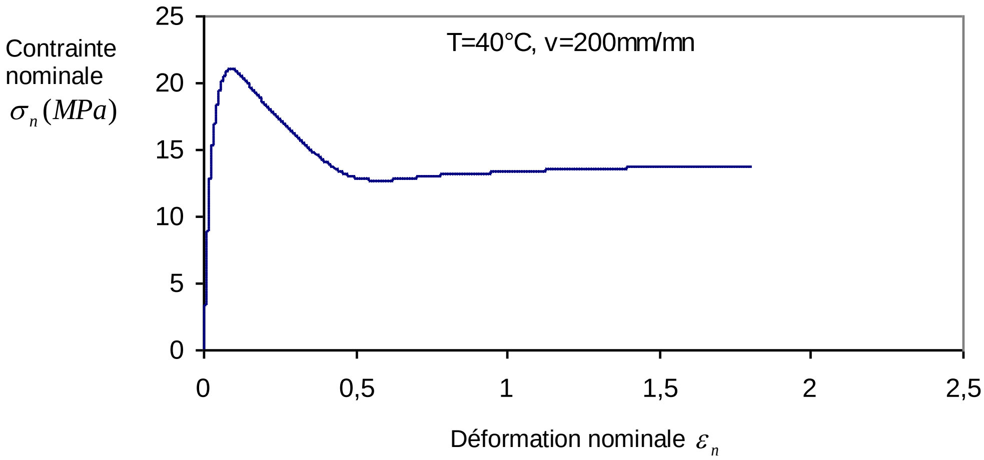
- **différentes courbes nominales à T= 40°C :**



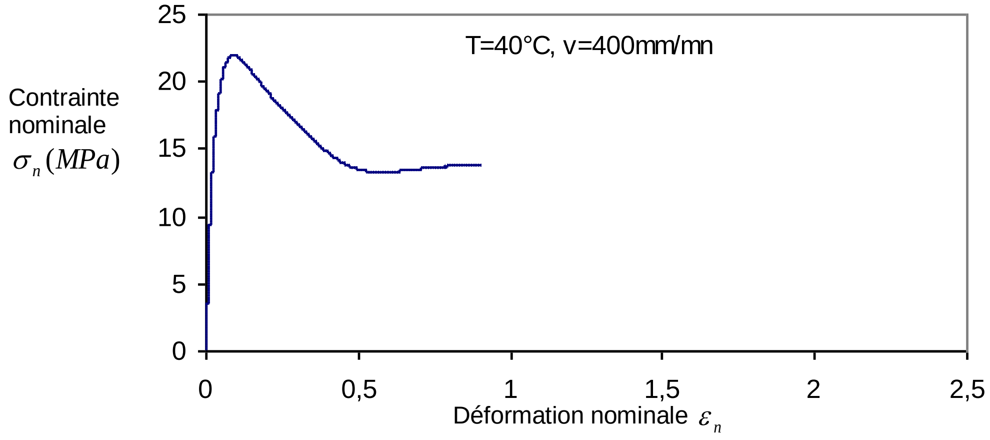
Annexe 26: Courbe nominale de traction du PEHD à T=40°C et $v = 50mm/mn$



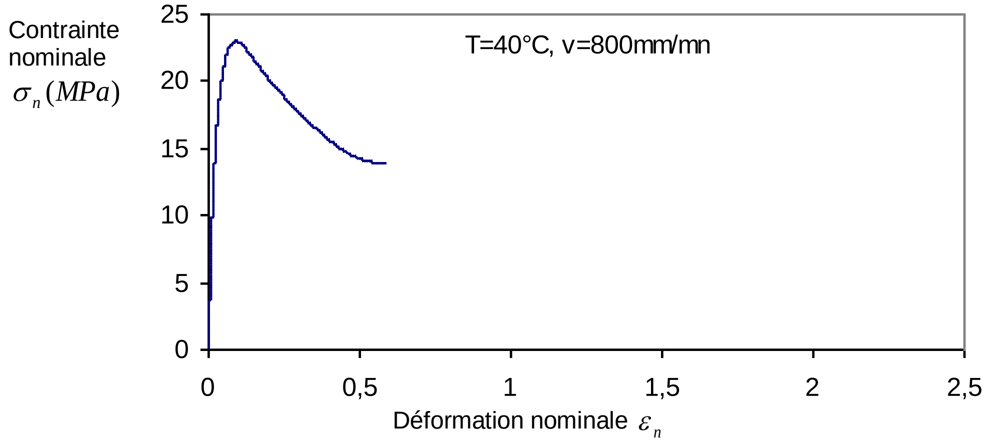
Annexe 27: Courbe nominale de traction du PEHD à T=40°C et $v = 100mm/mn$



Annexe 28: Courbe nominale de traction du PEHD à T=40°C et $v = 200mm/mn$

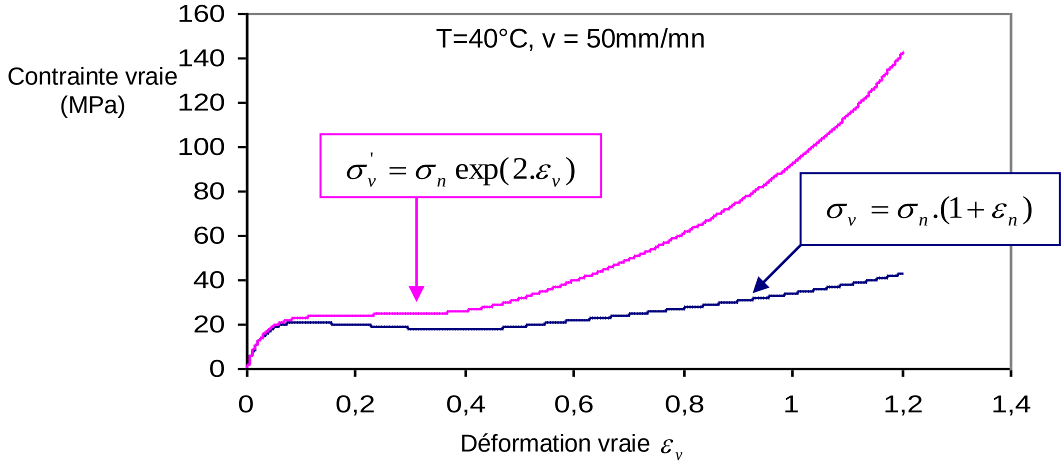


Annexe 29: Courbe nominale de traction du PEHD à T=40°C et $v = 400mm/mn$

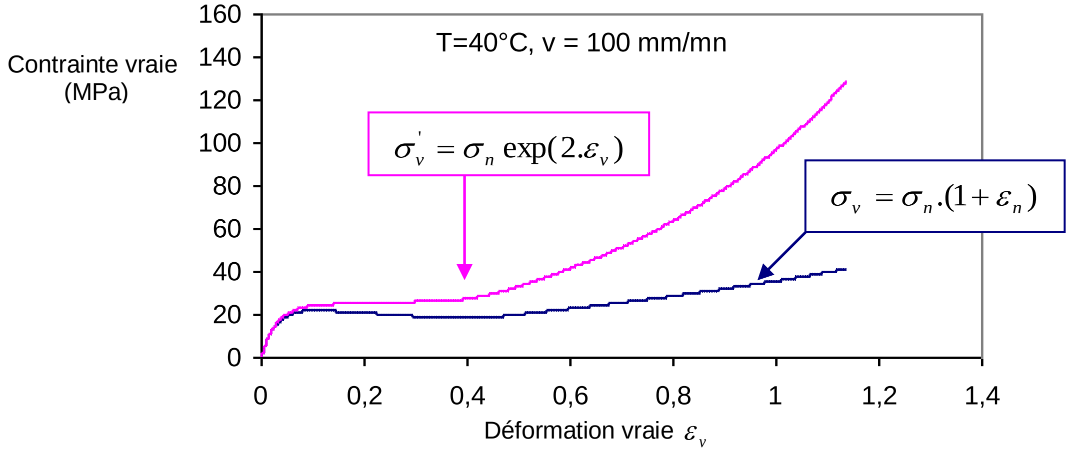


Annexe 30: Courbe nominale de traction du PEHD à T=40°C et $v = 800mm/mn$

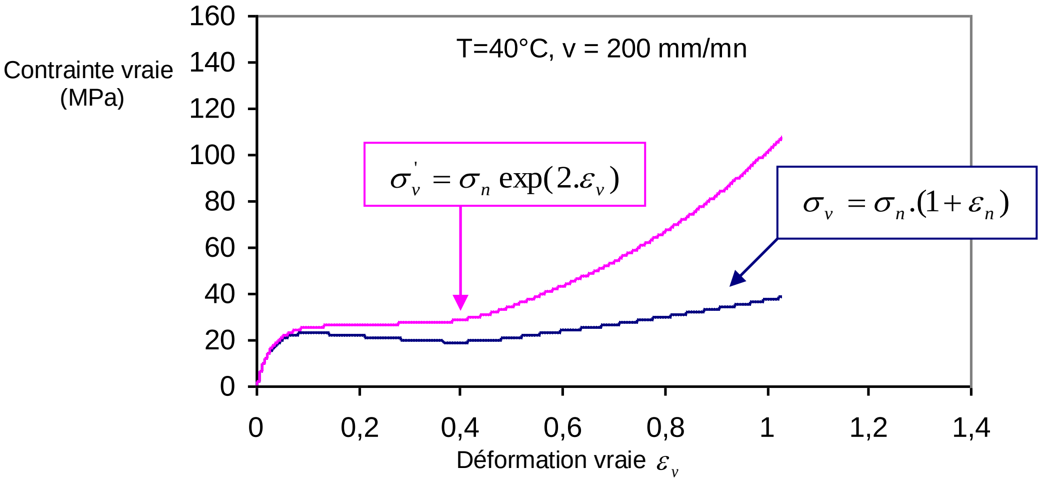
- **différentes courbes vraies à T= 40°C :**



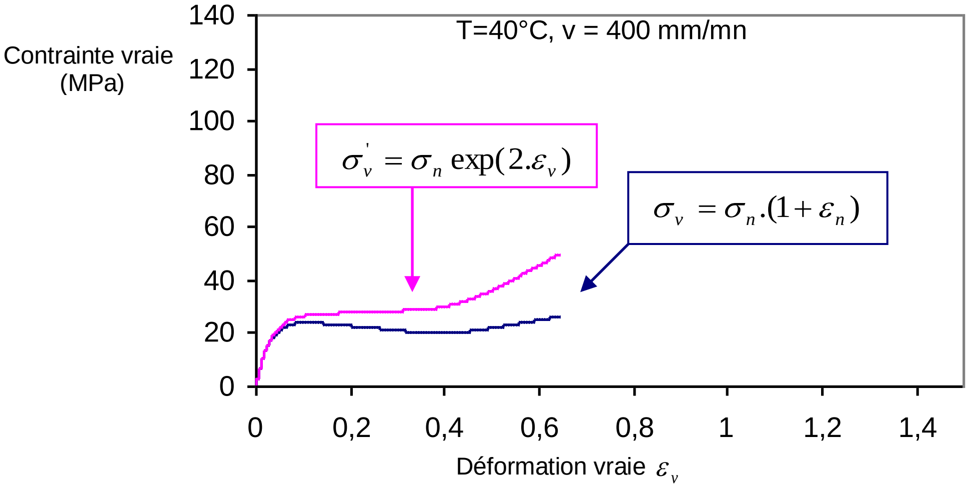
Annexe 31: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=40°C et v=50mm/mn, obtenues suivant deux formules différentes.



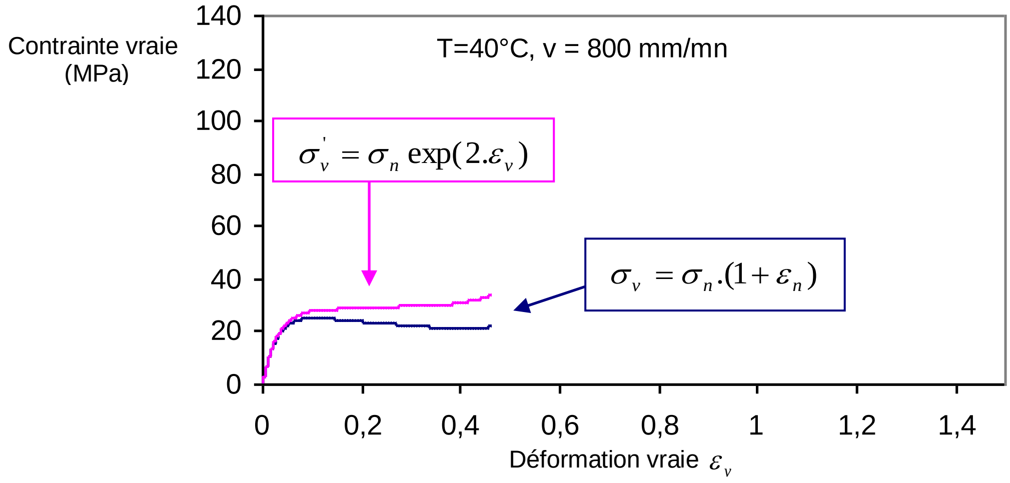
Annexe 32: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=40°C, v=100 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.



Annexe 33: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=40°C, v=200 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

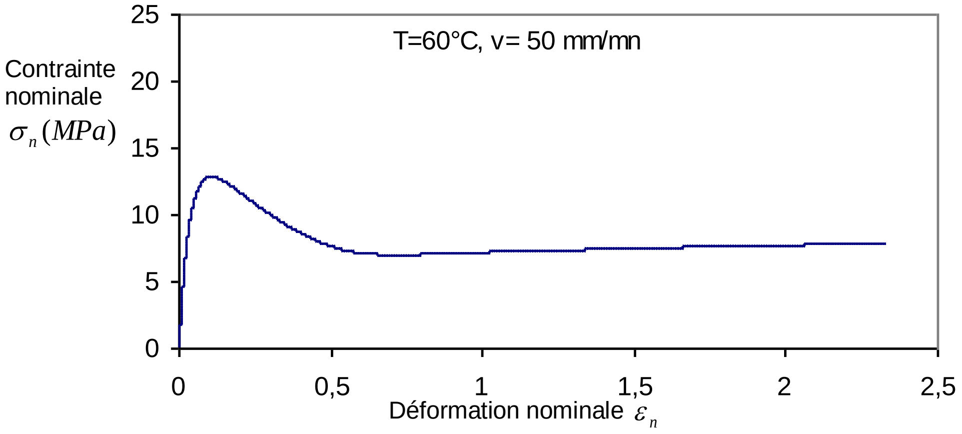


Annexe 34: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=40°C, v=400 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

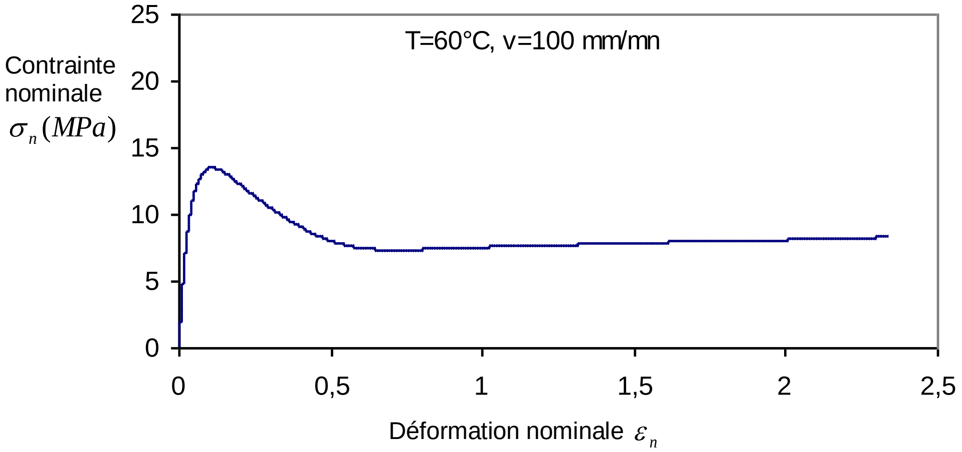


Annexe 35: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=40°C, v=800 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

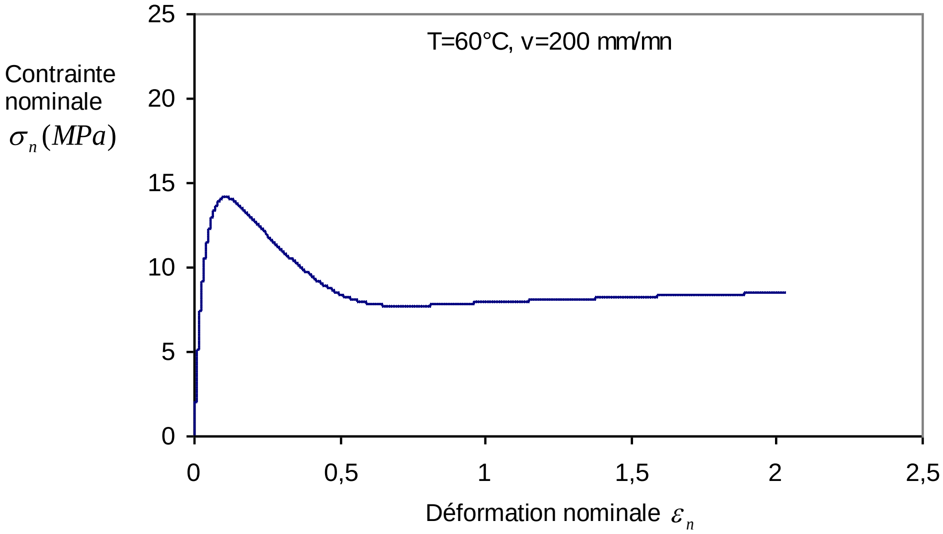
- **différentes courbes nominales à T= 60°C :**



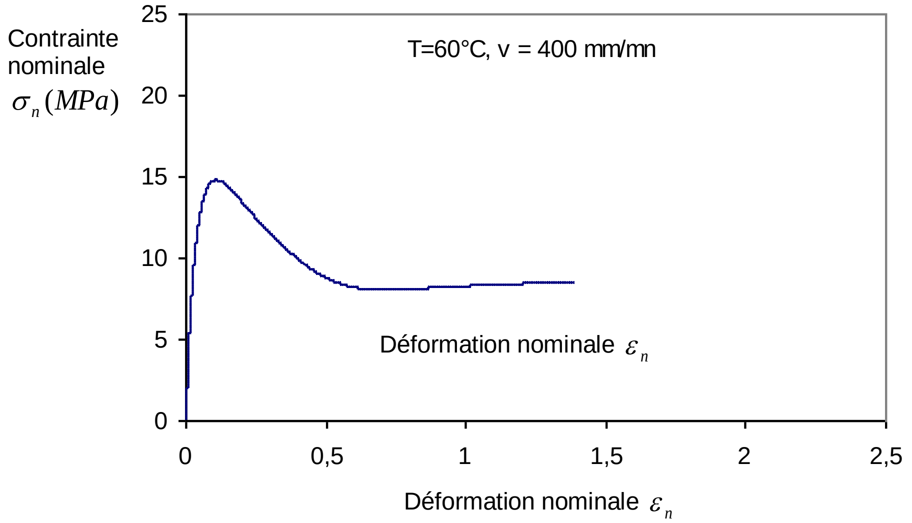
Annexe 36: Courbe nominale de traction du PEHD à T=60°C et $v = 50 mm/mn$



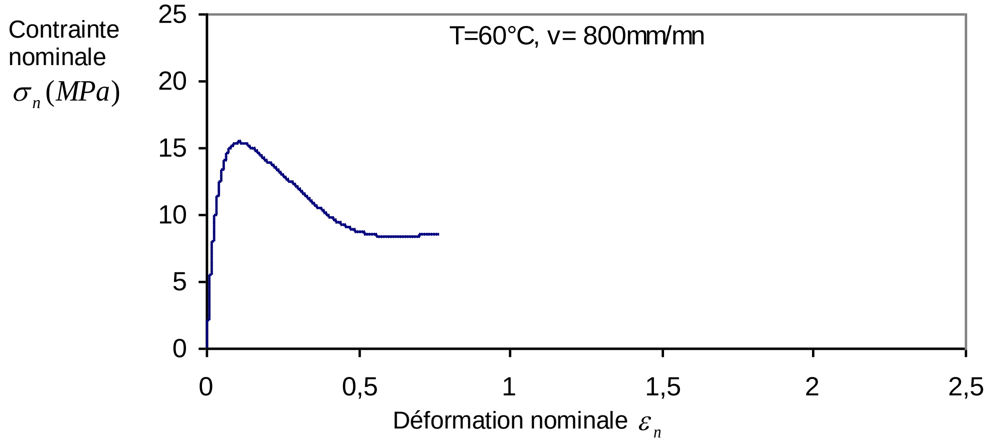
Annexe 37: Courbe nominale de traction du PEHD à T=40°C et $v = 100 mm/mn$



Annexe 38: Courbe nominale de traction du PEHD à T=60°C et $v = 200 mm/mn$

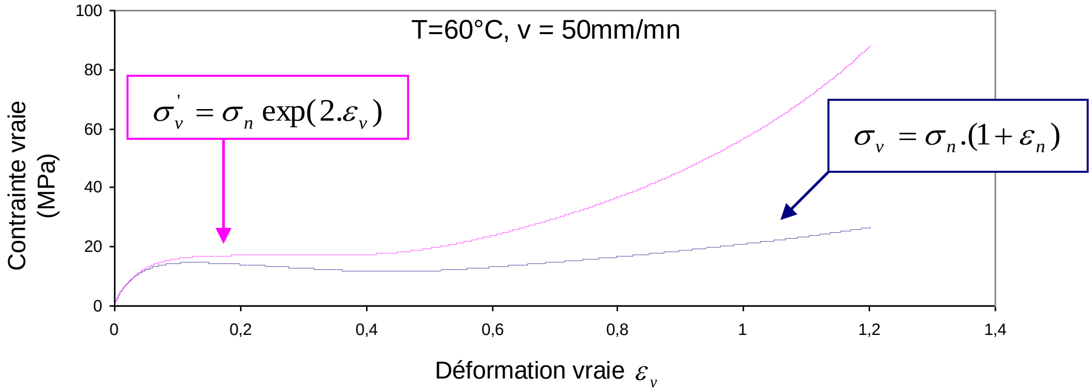


Annexe 39: Courbe nominale de traction du PEHD à T=60°C et $v = 400 mm/mn$

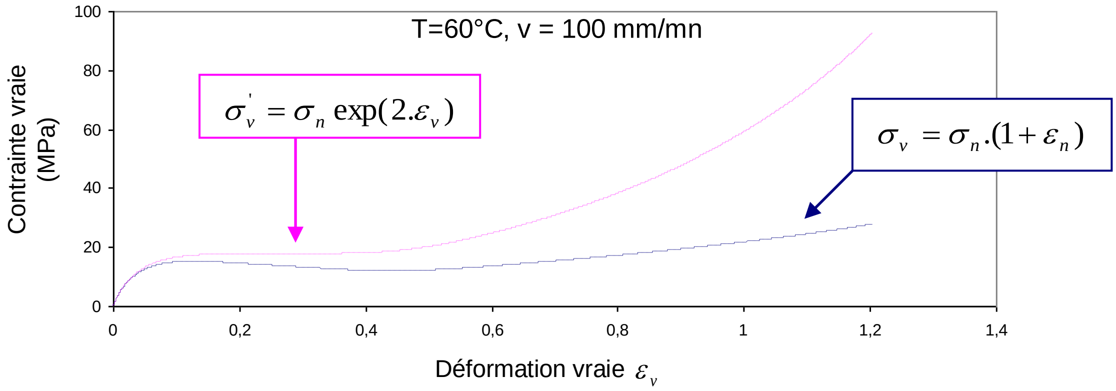


Annexe 40: Courbe nominale de traction du PEHD à T=60°C et $v = 800 mm/mn$

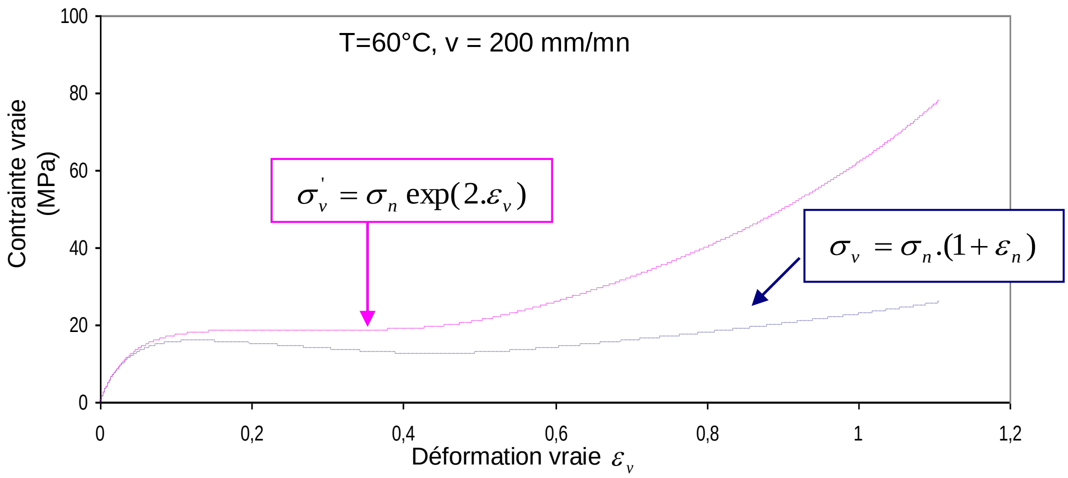
- **différentes courbes vraies à T= 60°C :**



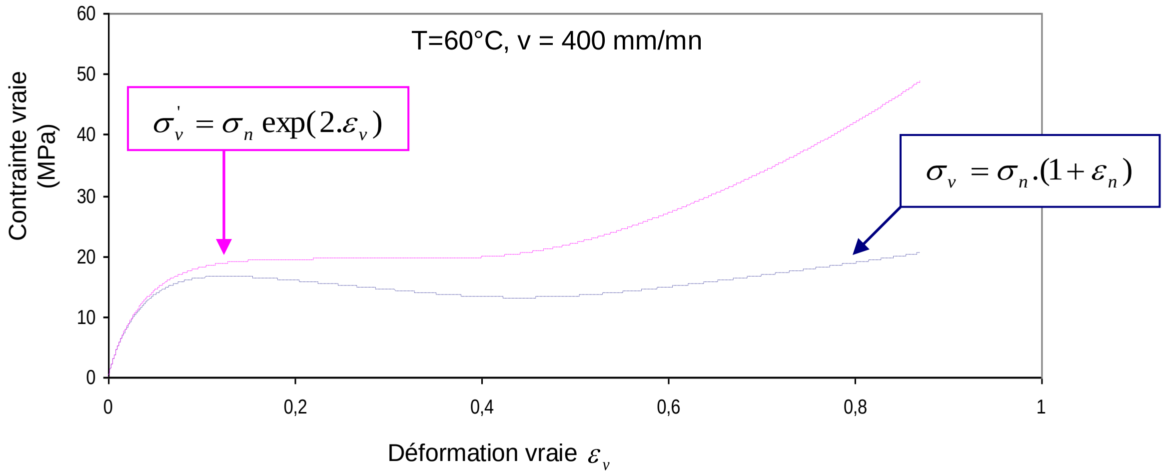
Annexe 41: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=60°C et v=50mm/mn, obtenues suivant deux formules différentes.



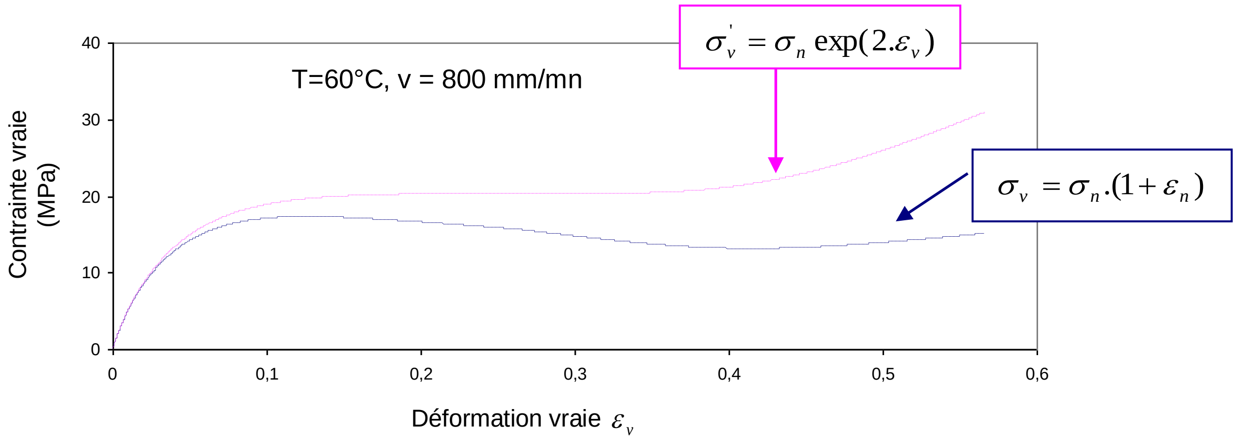
Annexe 42: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=60°C, v=100 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.



Annexe 43: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=60°C, v=200 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

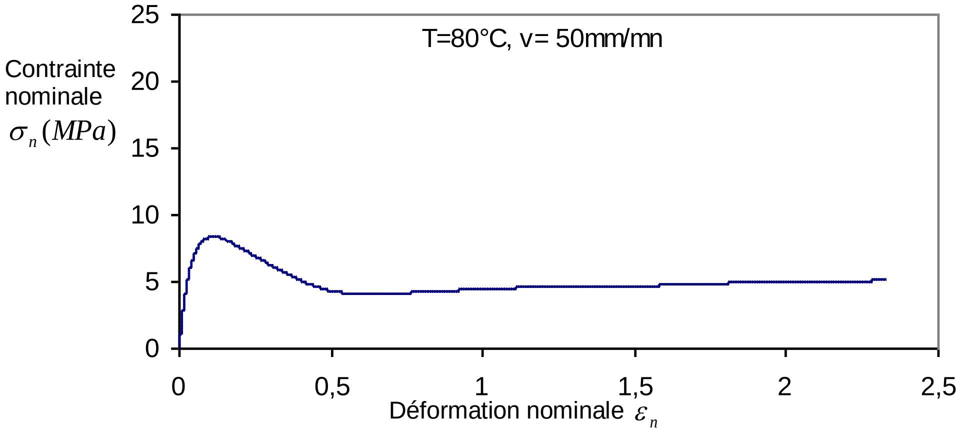


Annexe 44: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=60°C, v=400 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

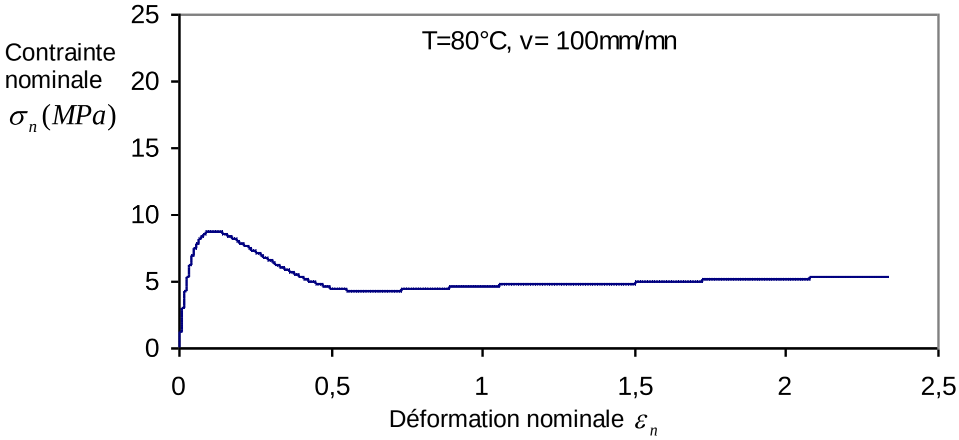


Annexe 45: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=60°C, v=800 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

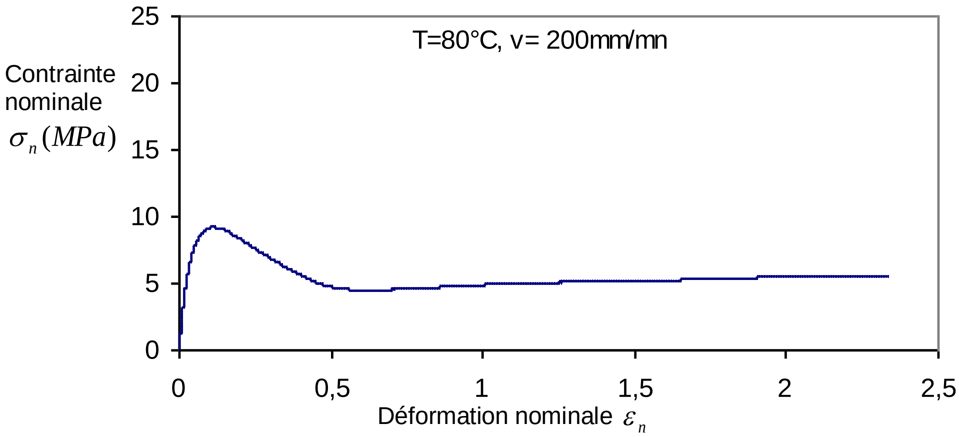
- **différentes courbes nominales à T= 80°C :**



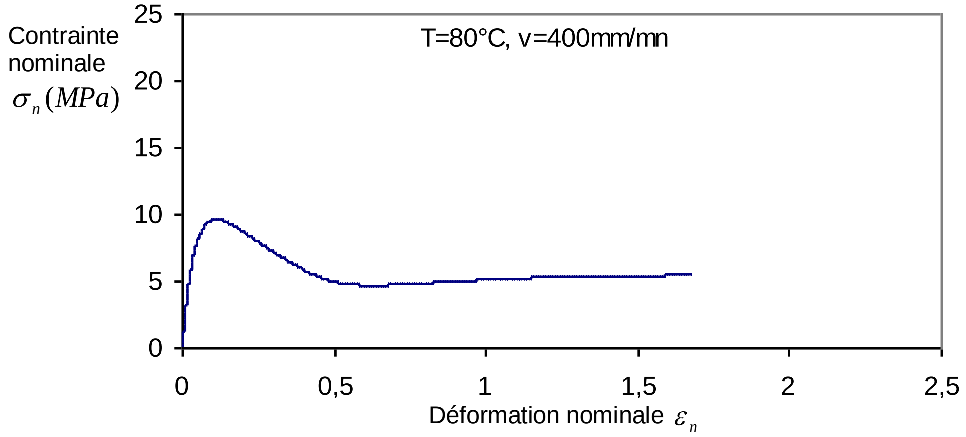
Annexe 46: Courbe nominale de traction du PEHD à T=80°C et $v = 50 mm/mn$



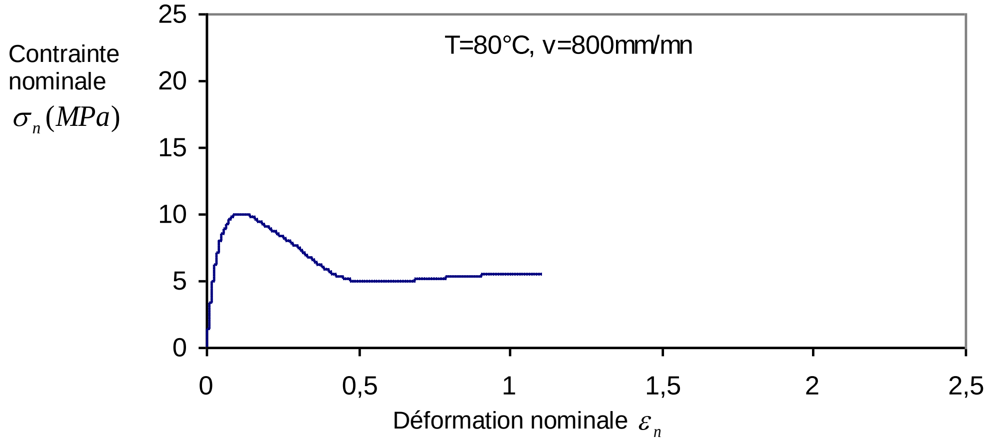
Annexe 47: Courbe nominale de traction du PEHD à T=80°C et $v = 100 mm/mn$



Annexe 48: Courbe nominale de traction du PEHD à T=80°C et $v = 200 mm/mn$

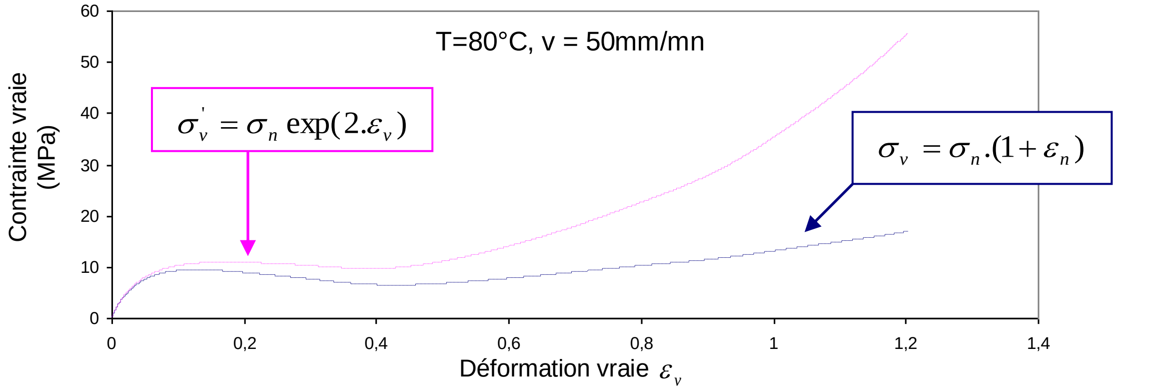


Annexe 49: Courbe nominale de traction du PEHD à T=80°C et $v = 400 mm/mn$

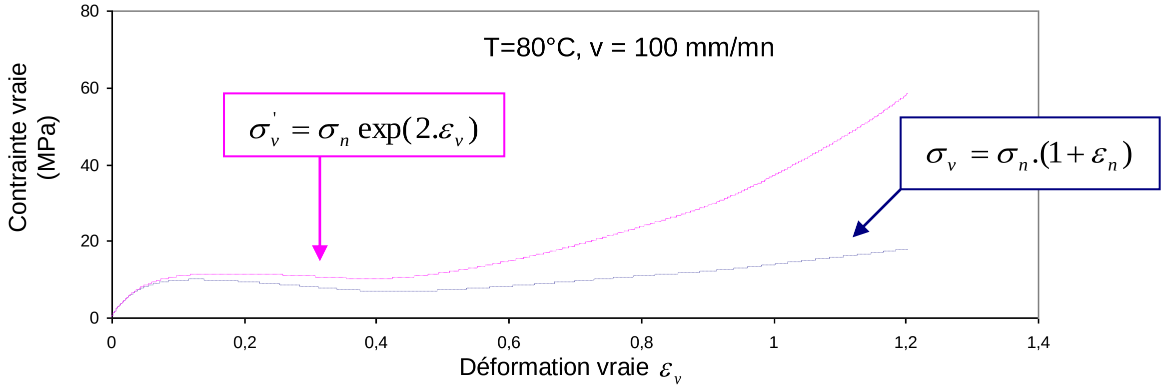


Annexe 50: Courbe nominale de traction du PEHD à T=80°C et $v = 800 mm/mn$

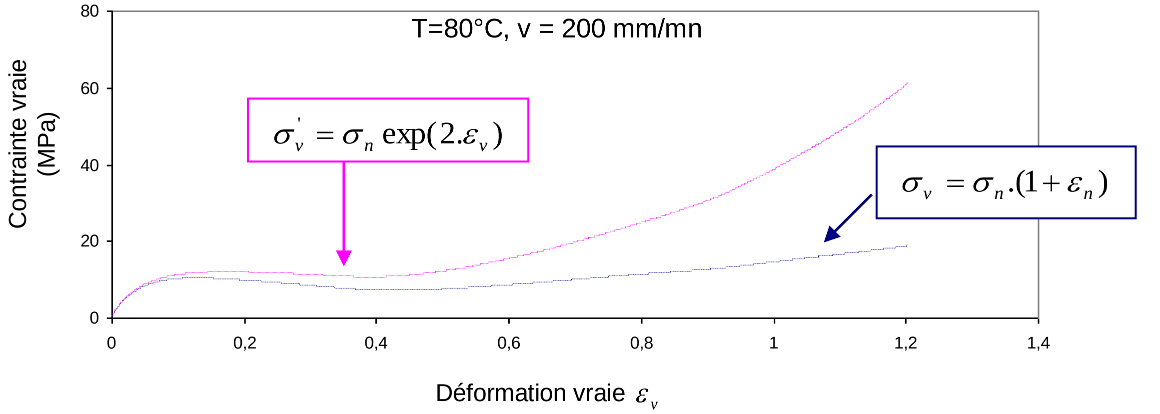
- **différentes courbes vraies à T= 80°C :**



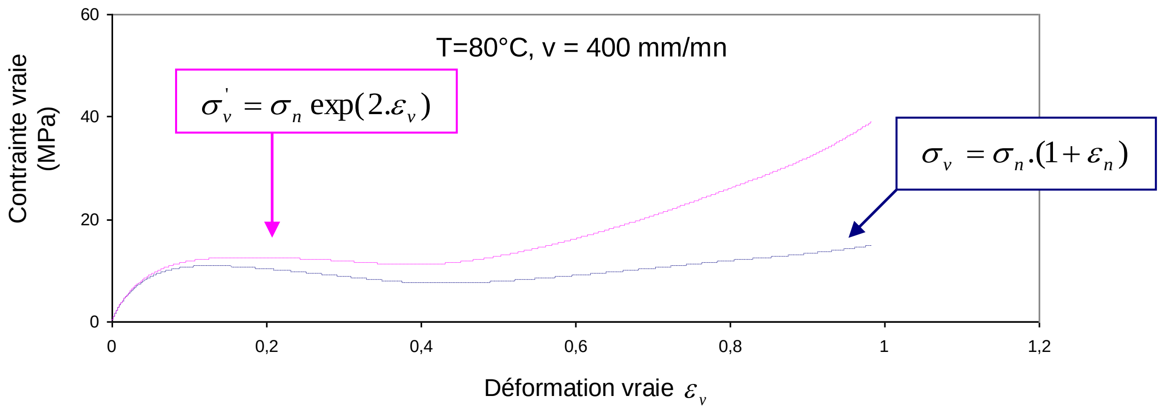
Annexe 51: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=80°C et v=50mm/mn, obtenues suivant deux formules différentes.



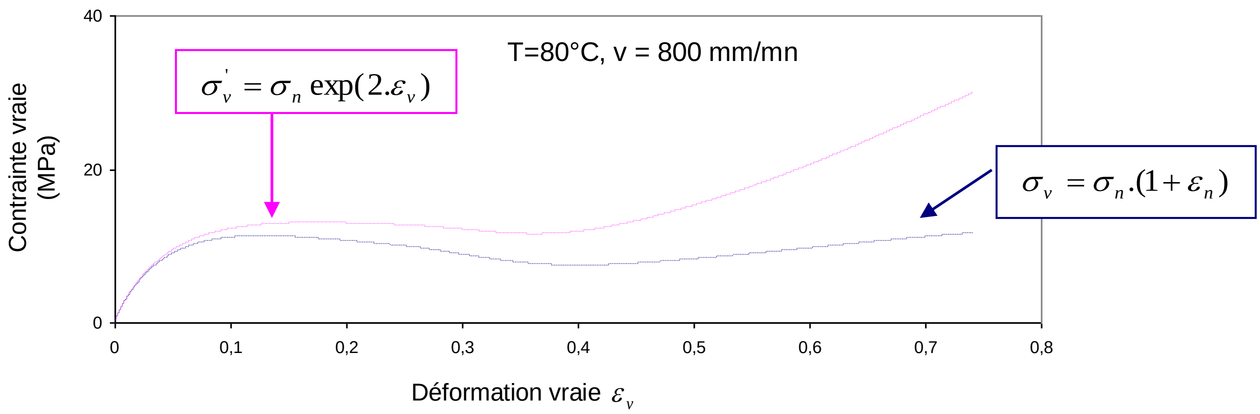
Annexe 52: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=60°C, v=100 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.



Annexe 53: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=80°C, v=200 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

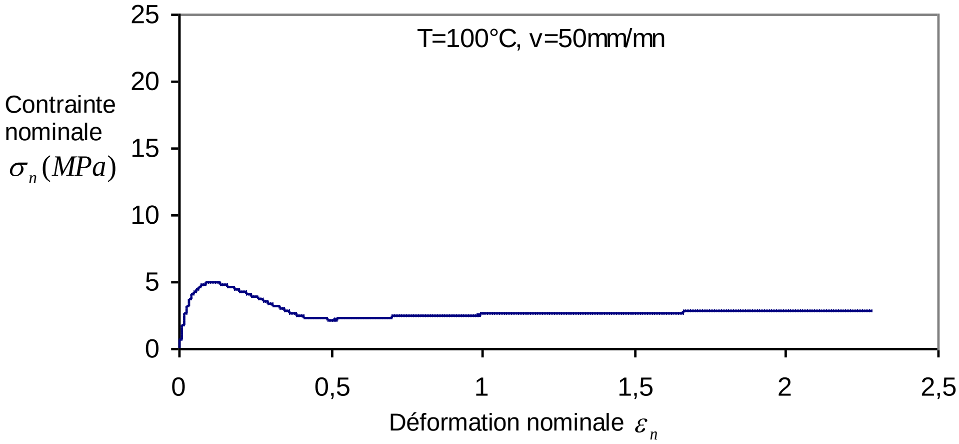


Annexe 54: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=80°C, v=400 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

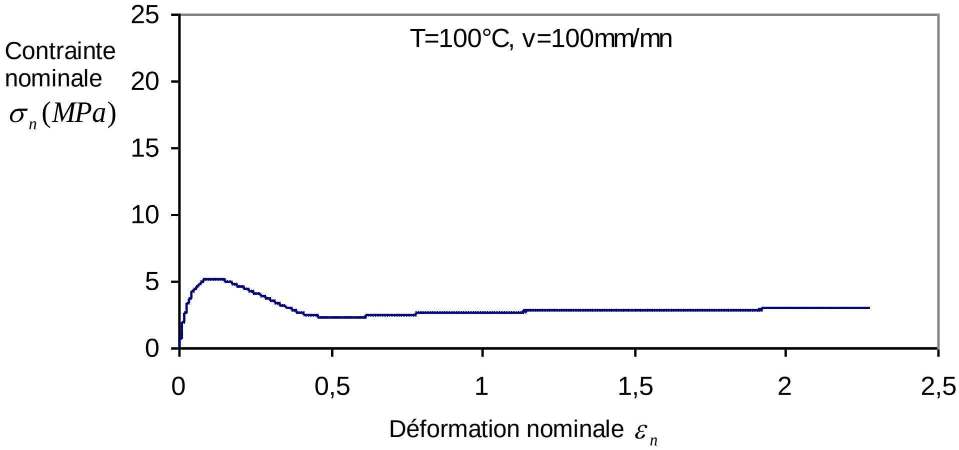


Annexe 55: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=80°C, v=800 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

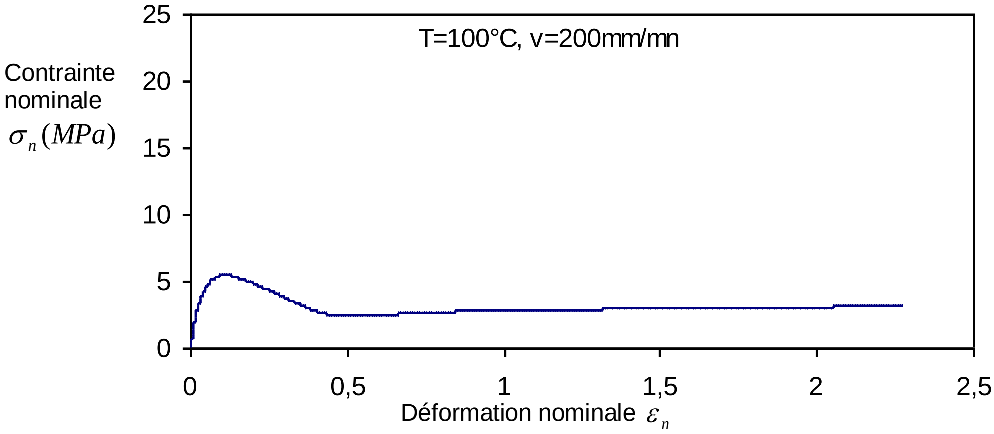
- **différentes courbes nominales à T= 100°C :**



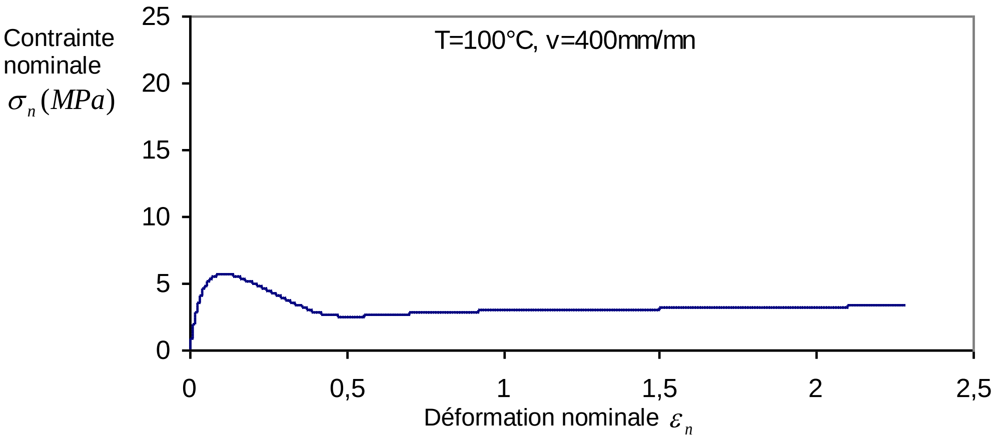
Annexe 56: Courbe nominale de traction du PEHD à T=100°C et $v = 50 mm/mn$



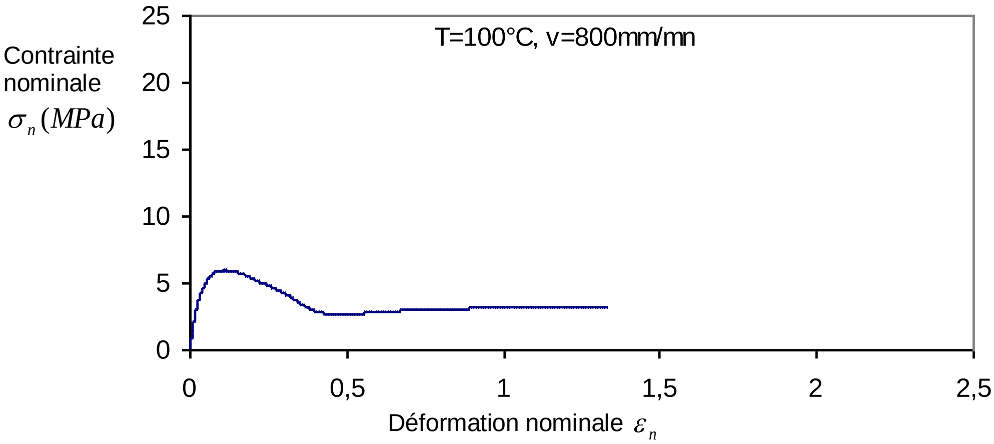
Annexe 57: Courbe nominale de traction du PEHD à T=100°C et $v = 100 mm/mn$



Annexe 58: Courbe nominale de traction du PEHD à T=100°C et $v = 200 mm/mn$

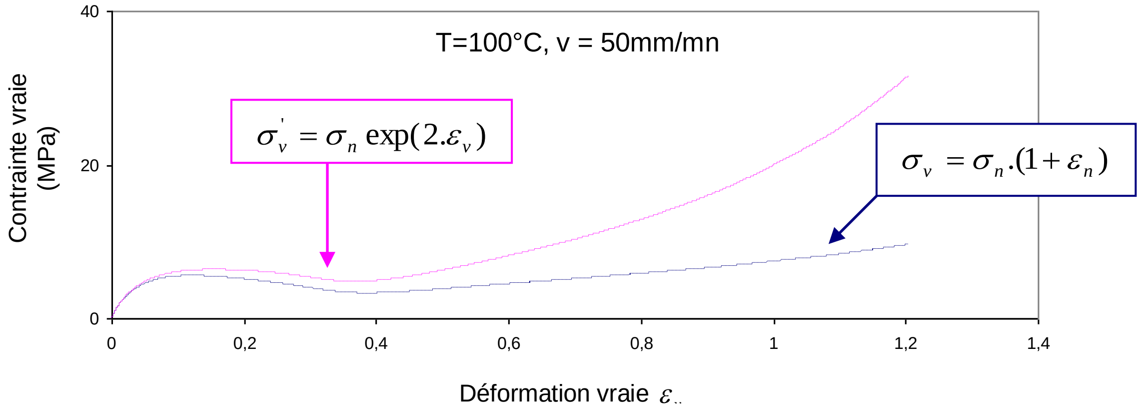


Annexe 59: Courbe nominale de traction du PEHD à T=100°C et $v = 400mm/mn$

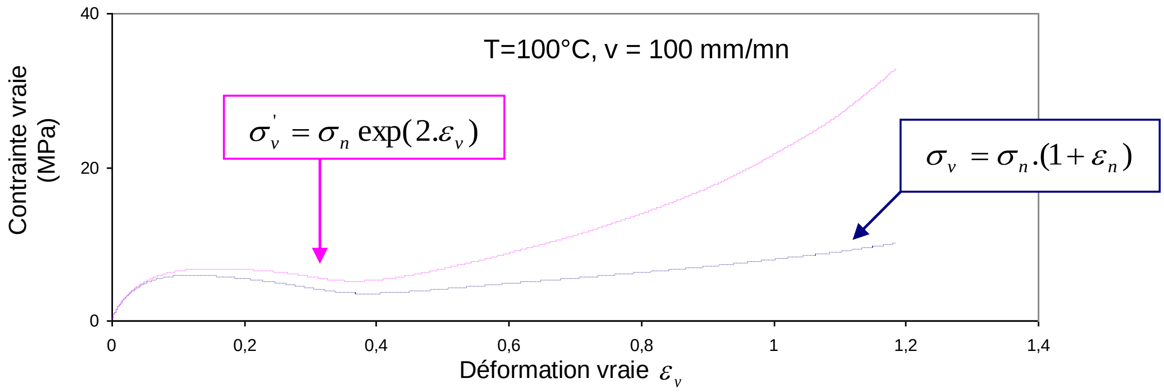


Annexe 60: Courbe nominale de traction du PEHD à T=100°C et $v = 800mm/mn$

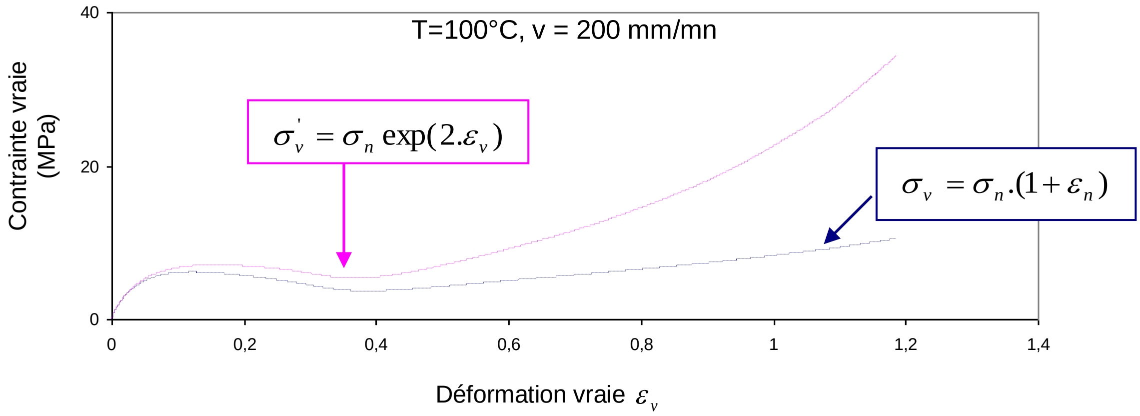
- **différentes courbes vraies à T= 100°C :**



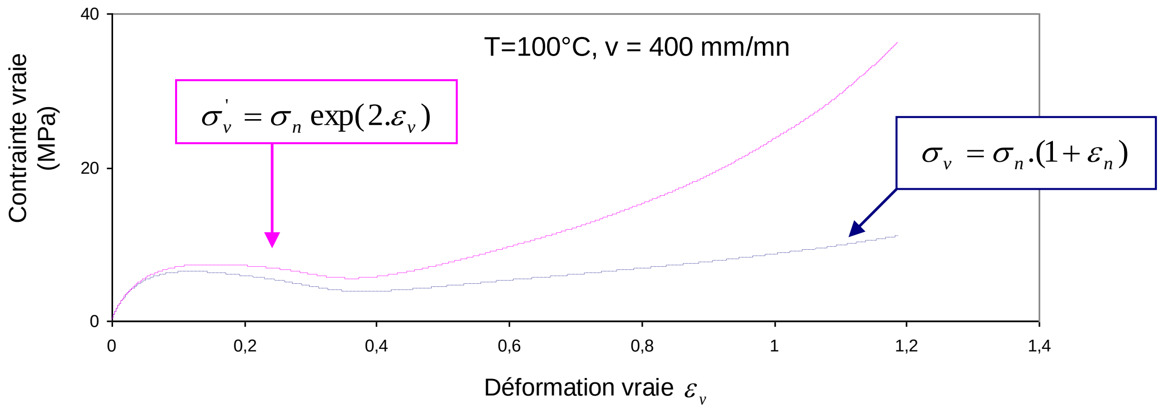
Annexe 61: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=100°C et v=50mm/mn, obtenues suivant deux formules différentes.



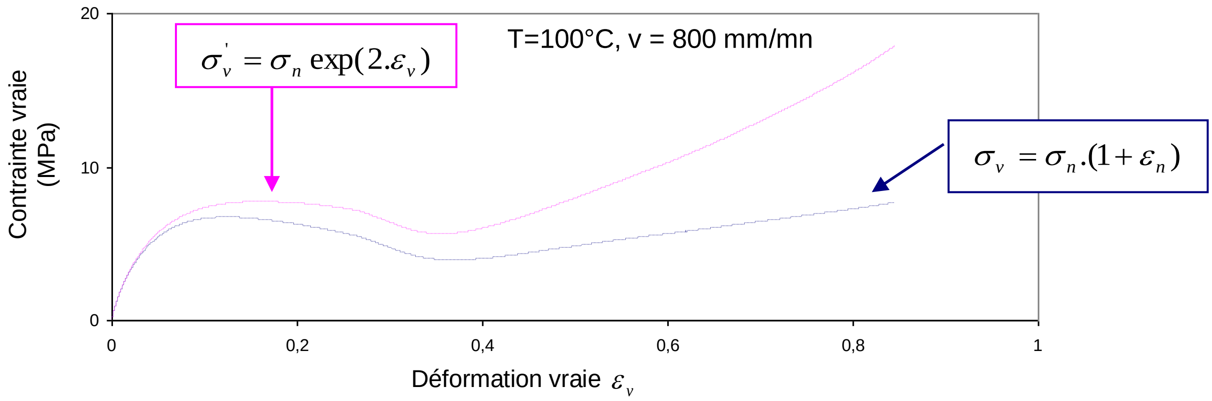
Annexe 62: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=100°C, v=100 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.



Annexe 63: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=100°C, v=200 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

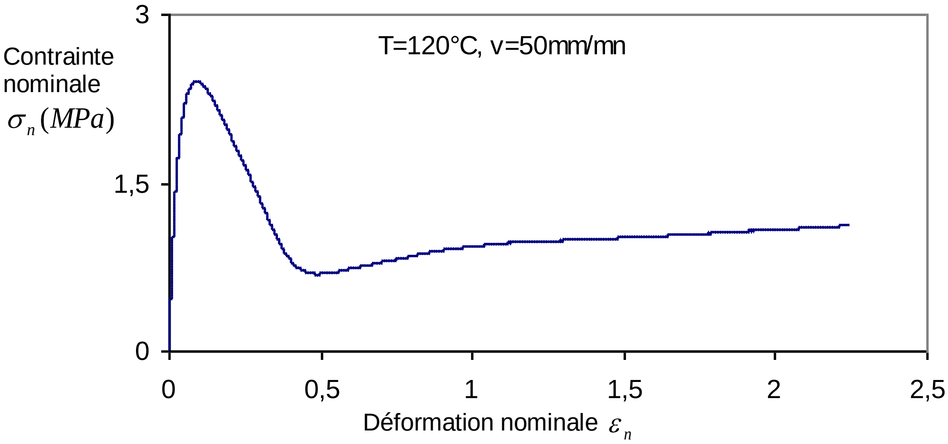


Annexe 64: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=100°C, v=400 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

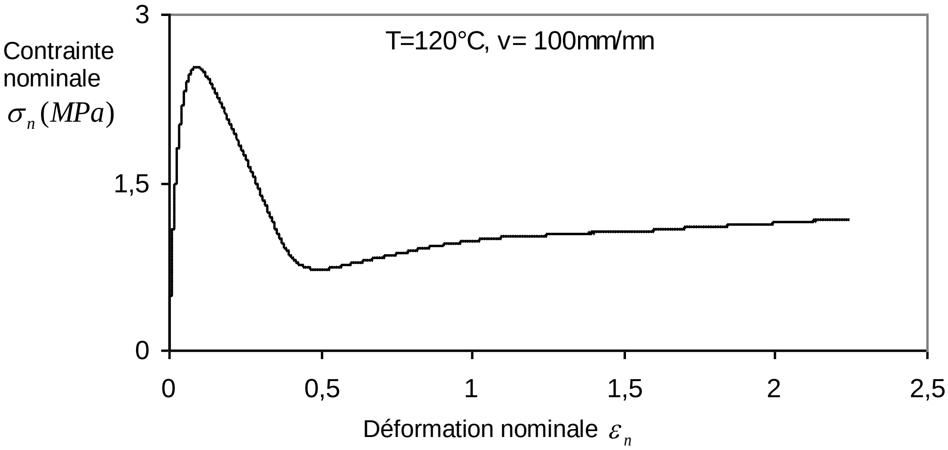


Annexe 65: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=100°C, v=800 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.

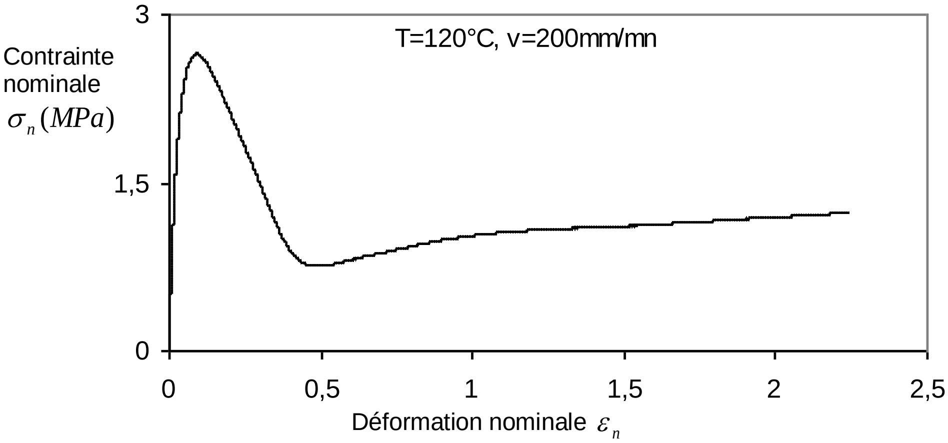
- **différentes courbes nominales à T= 120°C :**



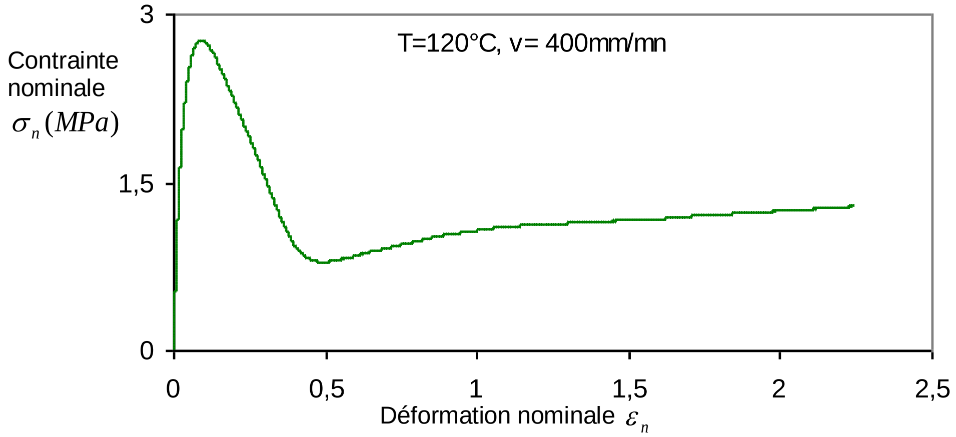
Annexe 66: Courbe nominale de traction du PEHD à T=120°C et $v = 50mm/mn$



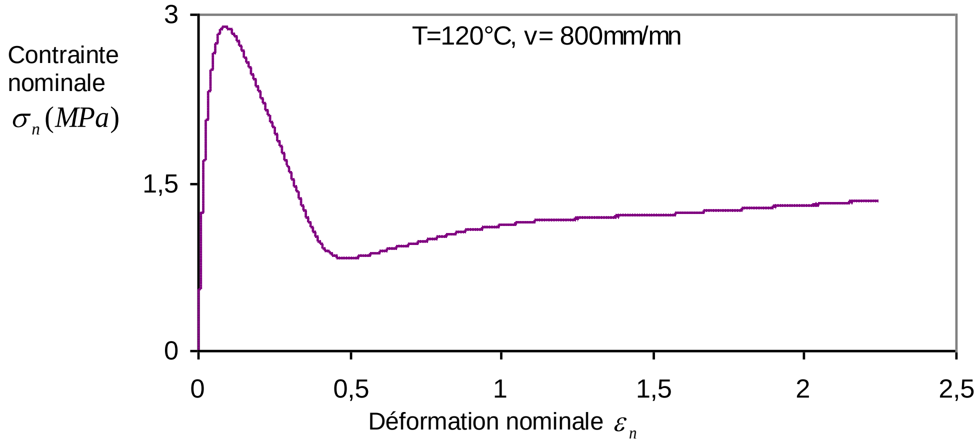
Annexe 67: Courbe nominale de traction du PEHD à T=120°C et $v = 100mm/mn$



Annexe 68: Courbe nominale de traction du PEHD à T=120°C et $v = 200mm/mn$

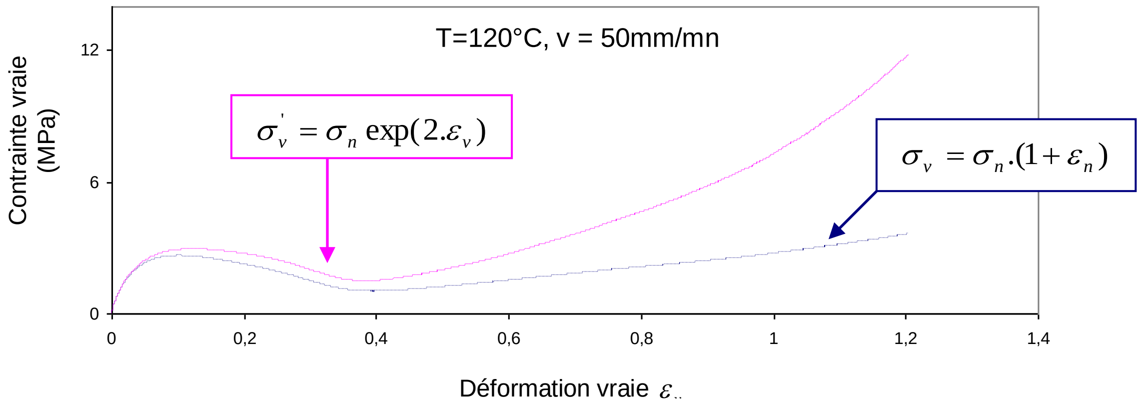


Annexe 69: Courbe nominale de traction du PEHD à T=120°C et $v = 400 mm/mn$

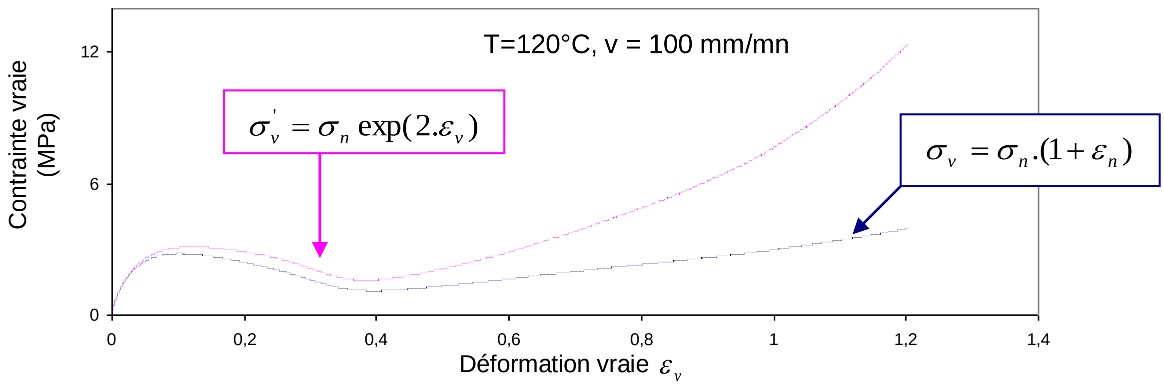


Annexe 70: Courbe nominale de traction du PEHD à T=120°C et $v = 800 mm/mn$

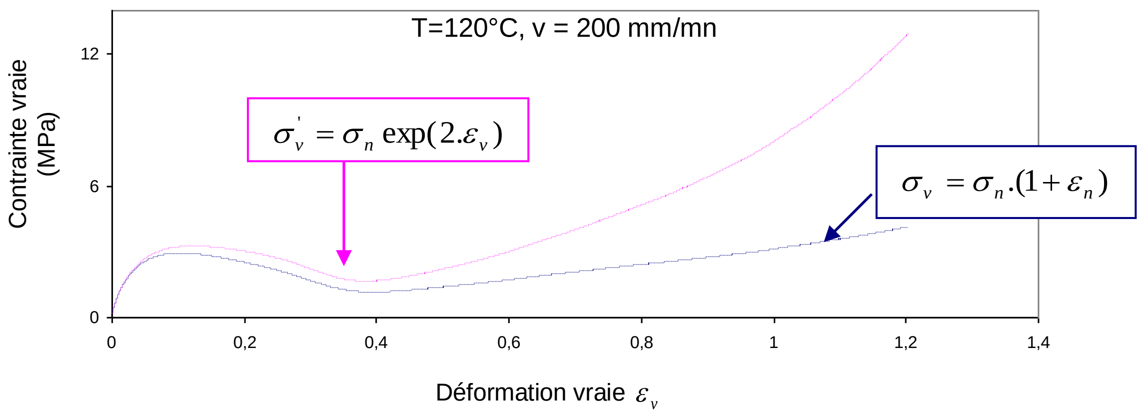
- **différentes courbes vraies à T= 120°C :**



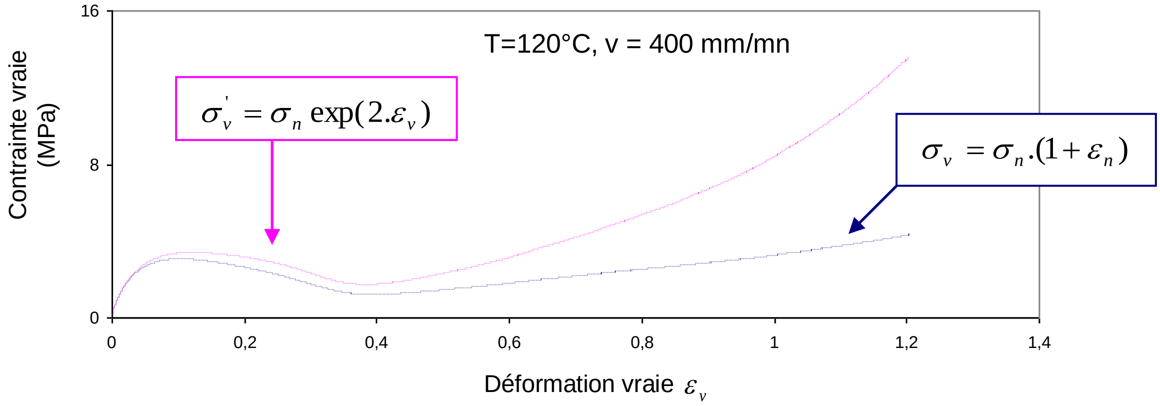
Annexe 71: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=120°C et v=50mm/mn, obtenues suivant deux formules différentes.



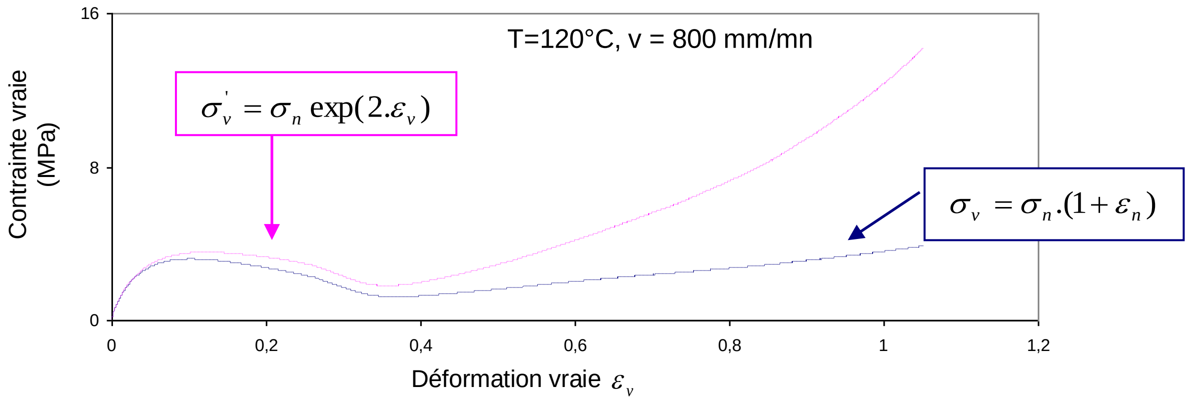
Annexe 72: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=120°C, v=100 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.



Annexe 73: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=120°C, v=200 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.



Annexe 74: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=120°C, v=400 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.



Annexe 75: deux (02) courbes vraies (contrainte – déformation) $(\sigma_v - \varepsilon_v)$ du PEHD à : T=120°C, v=800 mm/mn obtenues suivant deux formules différentes.